

**Transparent adhesive, useful for the bonding of plastics and/or metals, contains a phosphorous containing compound having at least an olefinically unsaturated group and a P-OH group**

**Patent number:** DE19848483  
**Publication date:** 2000-04-27  
**Inventor:** HASKERL THOMAS (DE); KOCH KLAUS UWE (DE); SCHMIDT OLIVER (DE); STASCHIK DOROTHEA (DE)  
**Applicant:** ROEHM GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09J4/00; C09J133/00  
- **european:** C08F265/06; C09J4/06; C09J151/00B  
**Application number:** DE19981048483 19981021  
**Priority number(s):** DE19981048483 19981021

**Report a data error here**

**Abstract of DE19848483**

A transparent adhesive having high shear strength contains a phosphorous containing compound having at least an olefinically unsaturated group and a P-OH group. A transparent adhesive (I) having a high shear strength comprises: (A) 5-90 wt.% of a reactive diluent; (B) 10-95 wt.% of a (pre)polymer that is soluble in (A) (whereby (A)+(B)=100 wt.%); (C) a phosphorous containing compound having at least an olefinically unsaturated group and at least a P-OH group; (D) a radical initiator; and (E) optionally up to 100 pts.wt. (with respect to 100 pts.wt. (A)+(B)) of conventional additives. An Independent claim is included for a process for the preparation of a low odor, aerobically curing adhesive (I) by mixing components (A) - (D) and optionally (E) together.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



②① Aktenzeichen: 198 48 483.6  
②② Anmeldetag: 21. 10. 1998  
④③ Offenlegungstag: 27. 4. 2000

⑦① Anmelder:  
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:  
Haßkerl, Thomas, Dr., 61476 Kronberg, DE; Koch,  
Klaus Uwe, Dr., 63457 Hanau, DE; Schmidt, Oliver,  
63579 Freigericht, DE; Staschik, Dorothea, 61130  
Nidderau, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Transparenter Klebstoff mit hoher Zugscherfestigkeit, Verfahren zur Herstellung eines solchen Klebstoffs sowie Verwendung desselben

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft transparente Klebstoffe mit hoher Zugscherfestigkeit, bestehend aus

A) 5-90 Gew.-% eines oder mehrerer Reaktivverdünner;

B) 10-95 Gew.-% eines oder mehrerer (Pre)polymere, die in Komponente A) löslich sind;

wobei die Komponenten A) und B) 100 Gew.-% ergeben;

C) einer oder mehrerer phosphorhaltigen Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe;

D) einem oder mehreren Radikalbildnern; und optimal

E) bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten A) und B), üblicher Zusätze.

Durch einen geringen Gehalt an Komponente C), der die Trübung nicht wesentlich beeinträchtigt, werden unerwartet hohe Zugscherfestigkeiten erzielt.

Die Erfindung betrifft transparente Klebstoffe mit hoher Zugscherfestigkeit auf Basis von Acrylaten bzw. Methacrylaten. Dees weiteren umfaßt die Erfindung auch Verfahren zur Herstellung dieser Klebstoffe sowie ihre Verwendung.

Klebstoffe auf Basis von (Meth)acrylaten sind seit längerem bekannt. Die Offenlegungsschrift DE 17 19 179 beschreibt beispielsweise flüssige Klebemischungen für Kunststoffe, die zur Verbesserung der Zugscherfestigkeit Acryl- bzw. Methacrylnitrile enthalten. Die verwendeten Nitrile sind aus Sicht des Gesundheitsschutzes bedenklich. Die in den Beispielen dieser Offenlegungsschrift beschriebenen Klebemischungen sind aufgrund ihren hohen Anteils an Nitril oder an Di-isopropylxantogen nicht transparent.

Eine geringe Transparenz der Klebefuge ist für viele Anwendungen nicht störend, insbesondere wenn die Klebefuge nach dem Verkleben mit einem Lack o. ä. versehen wird. Hochwertige und ästhetisch anspruchsvolle Gegenstände, bei denen die Transparenz eine wichtige Rolle bei der Kaufentscheidung spielt, wie beispielsweise Möbelstücke aus Kunstglas, verlangen jedoch, daß zu deren Herstellung ein Klebstoff verwendet wird, der eine transparente Klebefuge erzeugt.

Die Druckschrift EP-A-0 591 879 offenbart ein Verfahren zum Verkleben von amorphen Kunststoffen, bei dem (Meth)acrylat mit Hilfe von Mikrowellen gehärtet wird. Die durch dieses Verfahren erhaltene Klebefuge ist zwar transparent, aber die Zugscherfestigkeit ist für viele Anwendungen zu gering.

In Anbetracht dieser Probleme liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen transparenten Klebstoff mit hoher Zugscherfestigkeit anzugeben.

Da insbesondere die Haftung der bekannten Acrylglasklebstoffe auf Metallsubstraten unzureichend ist, ist es auch Aufgabe der Erfindung, einen Klebstoff zur Verfügung zu stellen, der hervorragend auf Metallsubstraten haftet und zugleich seine Transparenz nicht verliert.

Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, ein Klebstoff zur Verfügung zu stellen, der keine gesundheitsschädlichen Stoffe, wie beispielsweise Nitrile, enthält.

Gelöst werden diese sowie weitere im einzelnen nicht näher ausgeführte, jedoch aus der einleitenden Erörterung des Standes der Technik ohne weiteres erschließbare oder ableitbare Aufgaben durch einen Klebstoff mit den Merkmalen des Patentanspruches 1. Vorteilhafte Abwandlungen des erfindungsgemäßen Klebstoffes werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich des Verfahrens liefert der Gegenstand des Anspruches 9 eine Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe, während Anspruch 10 eine besondere Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes schützt.

Dadurch, daß ein transparenter Klebstoff aus

A) 5-90 Gew.-% eines oder mehrerer Reaktivverdünner;

B) 10-95 Gew.-% eines oder mehrerer (Pre)polymere, die in Komponente A) löslich sind;

wobei die Komponenten A) und B) 100 Gew.-% ergeben;

C) einer oder mehrerer phosphorhaltigen Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe;

D) einem oder mehreren Radikalbildnern;

und optional

E) bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten A) und B), üblicher Zusätze

besteht, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, die Zugscherfestigkeit eines transparenten Klebstoffs zu verbessern. Zugleich lassen sich durch geeignete Auswahl der einzelnen Bestandteile nach Art und Menge erfindungsgemäße Klebstoffe mit einem insgesamt hervorragenden Eigenschaftsspektrum herstellen:

- vollständige Aushärtung auch sehr dünner Klebstoffschichten auf unterschiedlichen Substraten (Metalle und Kunststoffe), so daß nach 1 h bis 24 h der Klebstoff auch bei Kontakt mit Luft nicht mehr klebrig ist;
- schnelle Aushärtung bei Verwendung von Beschleunigern möglich; Tropfzeit kann je nach Einsatzzweck bevorzugt zwischen 5 und 60 min variiert werden;
- sehr hohe Klebfestigkeit an Oberflächen von Metallen, wie Stahl, Messing, Kupfer und Aluminium, sei es, daß sie glatt sind und nur mit Aceton entfettet wurden oder chromatiert sind (gelb, oliv und weiß bzw. blau mit einer Säuberung durch Ethanol) oder daß sie korundgestrahlt sind; und
- gute Haftung auf Kunststoffen, wie PMMA, ABS, PVC und PC.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Klebstoffs zeichnen sich dadurch aus, daß die Komponente C) in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,30 Gew.-Teilen, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 0,10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten A) und B), zugegeben wird.

Des weiteren sind Klebstoffe bevorzugt, deren Komponente A) aus

a1) 60 bis 100 Gew.-Teilen (Meth)acrylat

a2) 0 bis 40 Gew.-Teilen mehrwertiges (Meth)acrylat

a3) 0 bis 40 Gew.-Teilen Comonomer

aufgebaut ist.

Besonders bevorzugt sind Mischungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Anteil der Komponenten A) im Be-

reich von 55 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B), liegt.

Des weiteren sind Mischungen besonders zweckmäßig, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Anteil der Komponenten B) im Bereich von 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B), liegt.

Insbesondere weist der Reaktivverdünner eine Mischung aus Methylmethacrylat, GDMA und/oder TEDMA auf.

Besonders geeignet sind erfindungsgemäße Klebstoffmischungen, bei denen HEMA-Phosphat und/oder HMCP-Phosphat als Bestandteil der Komponenten C) verwendet wird.

Im Hinblick auf die Komponente B) sind Sirupe auf Basis von (Meth)acrylat besonders zweckmäßig.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines transparenten Klebstoffs mit hoher Zugfestigkeit, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls B) miteinander mischt.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Klebstoffe bevorzugt zur Verklebung von Kunststoffen und Metallen.

Unter transparenten Klebstoffen sollen Mischungen gemäß Anspruch. 1 verstanden werden, deren Yellowness-Index kleiner als 2,5, bevorzugt kleiner als 2,0 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 1,5 ist. Der Yellowness-Index ist an sich bekannt und wird nach ASTM D 1925 "Standard Testmethod for Yellowness Index of Plastics" bestimmt.

Die Zugscherfestigkeiten können gemäß DIN 53283 bestimmt werden. Die mit erfindungsgemäßen Klebstoffen erhaltenen Klebungen weisen Zugscherfestigkeiten auf, die in der Regel größer als 10, bevorzugt größer als 15 und ganz besonders bevorzugt größer als 20 MPa sind.

## Die Komponente A)

Die Komponente A) wird von Reaktivverdünnern gebildet, wobei diese Verbindungen darstellen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung aufweisen.

Besonders bevorzugte Reaktivverdünner sind (Meth)acrylate. Hierunter sollen im Rahmen der Erfindung sowohl Methacrylate als auch Acrylate verstanden werden. Die (Meth)acrylate können eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. (Meth)acrylate, die zwei oder mehr reaktive Doppelbindungen aufweisen, werden im Rahmen der Erfindung als mehrwertige (Meth)acrylate bezeichnet.

Der Alkoholrest kann Heteroatome enthalten, beispielsweise in Form von Ether-, Alkohol-, Carbonsäure-, Ester- und Urethangruppen.

Zu im Rahmen der Erfindung mit besonderem Erfolg als Reaktivverdünner einsetzbaren (Meth)acrylaten gehören u. a.

Alkyl(meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat usw.;

Alkyl(meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2-Propynyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat usw.;

Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid, 1-(Meth)acryloylamido-2-methyl-2-propanol, N-(3-Diethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-t-Butyl-N-(diethylphosphono)(meth)acrylamid, N,N-bis(2-Diethylaminoethyl)(meth)acrylamid, 4-Methacryloylamido-4-methyl-2-pentanol, (Meth)acryloylamidoacetonitril, N-(Methoxymethyl)(meth)acrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid, N-Acetyl(meth)acrylamid, N-(Dimethylaminoethyl)(meth)acrylamid, N-Methyl-N-phenyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Iso-propyl(meth)acrylamid;

Aminoalkyl(meth)acrylate, wie tris(2-(Meth)acryloxyethyl)amin, N-methylformamidoethyl(meth)acrylat, 3-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, 2-Ureidoethyl(meth)acrylat;

andere stickstoffhaltige (Meth)acrylate, wie N-((Meth)acryloyloxyethyl)diisobutylketimin, 2-(Meth)acryloyloxyethyl-methylcyanamid, Cyanomethyl(meth)acrylat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl(meth)acrylat;

Aryl(meth)acrylate, wie Nonylphenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Naphthyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

carbonylhaltige (Meth)acrylate, wie 2-Carboxyethyl(meth)acrylat, Carboxymethyl(meth)acrylat, N-(2-(N-ethyl)acryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon, N-(3-(Meth)acryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon, N-(Meth)acryloylmorpholin, Oxazolidinylethyl(meth)acrylat, N-((Meth)acryloyloxy)formamid, Acetonyl(meth)acrylat, N-(Meth)acryloyl-2-pyrrolidinon;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclobutyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclo-octyl(meth)acrylat, 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Cyclopenta-2,4-dienyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, 1-Methylcyclohexyl(meth)acrylat;

Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat, Methylen(meth)acrylat, 1,3-Butandiol(meth)acrylat, Triethylenglycol(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat, 1,2-Propan-diol(meth)acrylat, Diethylenglycol(meth)acrylat, Ethylenglycol(meth)acrylat;

Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat, Methoxyethoxyethyl(meth)acrylat, 1-Butoxypropyl(meth)acrylat, 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethyl(meth)acrylat, Cyclohexyloxymethyl(meth)acrylat, Methoxymethoxyethyl(meth)acrylat, Benzyloxymethyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethoxymethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Allyloxymethyl(meth)acrylat, 1-Ethoxybutyl(meth)acrylat, Methoxymethyl(meth)acrylat, 1-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Ethoxymethyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate von halogenierten Alkoholen, wie 2,3-Dibromopropyl(meth)acrylat, 4-Bromophenyl(meth)acrylat, 1,3-Dichloro-2-propyl(meth)acrylat, 2-Bromoethyl(meth)acrylat, 2-Iodoethyl(meth)acrylat, Chloromethyl(meth)acrylat;

Oxiranyl(meth)acrylate, wie 10,11-Epoxyundecyl(meth)acrylat, 2,3-Epoxy-cyclohexyl(meth)acrylat, 2,3-Epoxybutyl(meth)acrylat, 3,4-Epoxybutyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat;

Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate, wie 2-(Dibutylphosphono)ethyl(meth)acrylat, 2,3-Butylen(meth)acryloylethylborat, 2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat, Methyl-diethoxy(meth)acryloylethoxysilan, 2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat, Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat, Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat, Diethyl(meth)acryloylphosphonat, Diethylphosphatoethyl(meth)acrylat, Dipropyl(meth)acryloylphosphat; schwefelhaltige (Meth)acrylate, wie Thiomethyl(meth)acrylat, Thiocyclohexyl(meth)acrylat, Thiophenyl(meth)acrylat, Ethylsulfinyethyl(meth)acrylat, 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat, Ethylsulfonyethyl(meth)acrylat, Thiocyanatomethyl(meth)acrylat, Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat, Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid; Tri(meth)acrylate, wie Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat; Tetra(meth)acrylate, wie Pentaerythrittetra(meth)acrylat.

Die genannten Verbindungen kommen allein als Komponente A) oder in Mischungen von zwei oder mehreren als Reaktivverdünner in den erfindungsgemäßen Klebstoffmischungen vor.

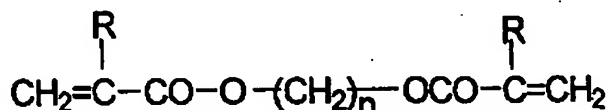
Zu besonders bevorzugten Reaktivverdünnerkomponenten gehören im Rahmen der Erfindung u. a. Alkyl(meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat usw., Allylacrylat, Allyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Neopentyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Maleinsäuremono-2-(meth)acryloyloxyethyl-ester, (7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3, 14-dioxo-12-diazahexadecan-1,16-diol-di(meth)acrylat), 3-[2-((Meth)acryloyloxi)ethoxycarbonyl]-propionsäure oder Gemischen davon.

Polare Monomere, beispielsweise solche mit Hydroxylgruppen, können zur Verbesserung der Haftung eingesetzt werden. Zweckmäßig begrenzt man jedoch die Menge solch polarer Monomere, um die Empfindlichkeit gegenüber Wasserquelle nicht unnötig zu steigern. Besonders bevorzugt werden polare, insbesondere Hydroxylgruppen-haltige Monomere in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) + B) beschränkt.

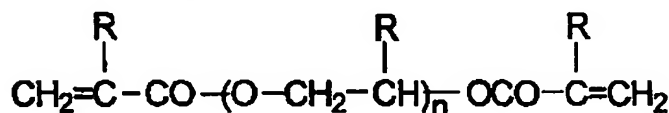
Von besonderem Interesse als Bestandteil der Komponenten A) sind Methacrylate, die als Vernetzungsmittel fungieren. Hierzu zählen unter anderem Di-, tri- und mehrfachfunktionelle Verbindungen. Besonderen Vorzug genießen difunktionelle (Meth)acrylate sowie trifunktionelle (Meth)acrylate.

(a) Difunktionelle (Meth)acrylate

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols, Verbindungen der allgemeinen Formel:



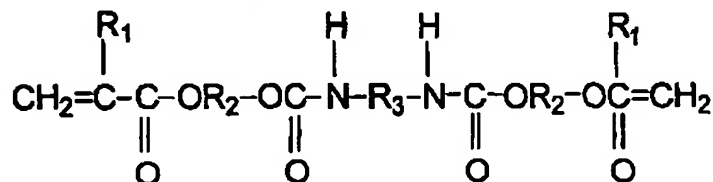
worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14, wie z. B. Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylenglycols und Tetradecapropylenglycols; und Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Bisphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxy-polyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

(b) Tri- oder mehrfachfunktionelle (Meth)acrylate

Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

(c) Urethan(meth)acrylate

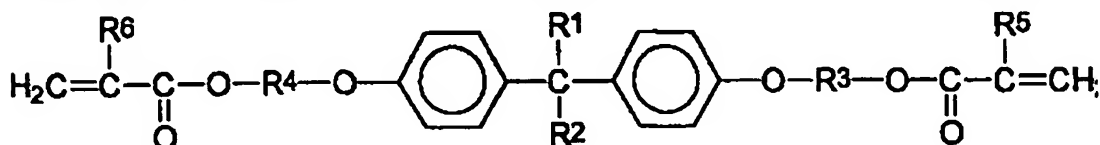
Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Diisocyanat und Umsetzungsprodukte eines zwei NCO Endgruppen aufweisenden Urethanprepolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine Hydroxylgruppe aufweist, wie sie z. B. durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin R<sub>1</sub> Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet, R<sub>2</sub> eine Alkylengruppe und R<sub>3</sub> einen organischen Rest verkörpert.

Die genannten vernetzend wirkenden Monomeren werden entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet.

Zu ganz besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Klebstoff eingesetzten Monomeren gehören vor allem Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM), 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), 3,5-Dioxa-octamethylendimethacrylat (TEDMA) und/oder 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA) sowie Diacryl 121 (AKZO) und ähnliche Produkte, z. B. der allgemeinen Formel

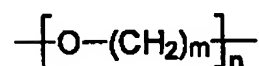
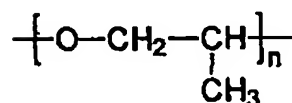
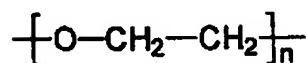


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}$  (bevorzugt  $\text{H}, \text{CH}_3$ )

$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Alkyl}$  oder

$\{\text{O-Alkyl}\}_n$

z. B.



mit  $n = 1$  bis 100 und  $m = 1, 2$  oder 3.

Sofern als Bestandteil der Komponente A) Vernetzer aus den Gruppen (a)–(c) eingesetzt werden, welche aromatische Reste beinhalten, ist eine Einsatzmenge im Bereich von 0,1–20 Gew.-%, bezogen auf die Summe A) + B), besonders günstig. Besonders vorteilhaft ist der Bereich von 0,1–10 Gew.-% für aromatische Vernetzungsmittel. Liegt deren Anteil über 20 Gew.-%, kann die Witterungsstabilität leiden. Spielt diese keine Rolle, sind auch Mengen von mehr als 20 Gew.-% günstig.

Eine spezielle Mischung von Reaktivverdünnern weist Methylmethacrylat, GDMA und/oder TEDMA auf, wobei GDMA für Glykoldimercaptoacetat und TEDMA für 3,6-Dioxa-octamethylendimethacrylat stehen.

Der Anteil der mehrwertigen (Meth)acrylate ist unter Berücksichtigung der obigen Angaben im Prinzip unbeschränkt. Es wurde jedoch festgestellt, daß deren Anteil vorzugsweise auf 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente A), beschränkt werden sollte, da andernfalls mechanische Eigenschaften oder das Polymerisationsverhalten nachteilig beeinflußt werden können.

Die Komponente A) kann des weiteren auch andere Comonomere enthalten, die mit oben genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Zu diesen gehören u. a. Vinylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, Phenylmaleinimid und Cyclohexylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und 1,4-Butandioldivinylether.

Der Anteil der Comonomere ist auf 40 Gew.-% der Komponente A) beschränkt, da andernfalls die mechanischen Eigenschaften der auspolymerisierten Beschichtungen nachteilig beeinflußt werden können. Der Anteil der Vinylaromaten ist hierbei auf 30 Gew.-% der Komponente A) begrenzt, da höhere Anteile zu einer Entmischung des Systems und somit zu einer Trübung führen können. Außerdem kann es bei höheren Anteilen an Vinylaromaten zur Verminderung der Witterungsbeständigkeit kommen. Der Anteil der Vinylester ist ebenfalls auf 30 Gew.-% der Komponente A) limitiert, da diese bei tiefen Temperaturen nur ungenügend durchhärten und zu einem ungünstigen Schrumpfverhalten neigen.

Alle oben genannten Monomere, die in der Komponente A) enthalten sind, sind kommerziell erhältlich.

Die Komponente A) ist dementsprechend besonders bevorzugt aus

a1) 60 bis 100 Gew.-Teilen (Meth)acrylat

a2) 0 bis 40 Gew.-Teilen mehrwertiges (Meth)acrylat

a3) 0 bis 40 Gew.-Teilen Comonomer

aufgebaut.

Die Menge der Komponente A) kann in einem erfindungsgemäßen Klebstoff über einen weiten Bereich variieren. Je nach Anwendung ist ein kleinerer Anteil (5 Gew.-% bezogen auf A)+B)) oder ein größerer Anteil (bis zu 90 Gew.-% bezogen auf A)+B)) zweckmäßig. Ist die Menge von A) unterhalb von 5 Gew.-%, dann besteht die Gefahr, daß sich polymere Komponenten nicht mehr im ausreichenden Maße im Klebstoff lösen. Liegt die Menge Reaktivverdünner über 90 Gew.-%, dann kann es sein, daß keine ausreichende Polymerisation geschieht oder daß die Schwindung zu groß ist.

Besonders günstige Eigenschaften im Hinblick auf Schwindung und Viskosität ergeben sich mit Klebstoffen mit Re-

aktivverdünnergehalten zwischen 55 und 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B).

#### Die Komponente B)

Zur Modifikation der Viskosität der erfindungsgemäßen Klebstoffmischung und der Verlaufseigenschaften sowie zur besseren Härtung oder anderer, insbesondere mechanischer Eigenschaften des Klebstoffs enthält dieser Polymere oder Prepolymere, die erfindungsgemäß in der Komponente A) löslich oder quellbar sein müssen, so daß keine Trübung auftritt.

Erfindungsgemäß sind unter anderem Poly(meth)acrylate, Epoxyd(meth)acrylate, aliphatische Polyurethanmethacrylate, Polyurethanacrylate oder Mischungen hiervon als Komponente B) geeignet. Die genannten (Pre)polymere können auch als Copolymere eingesetzt werden.

Nach erfolgter Polymerisation der Komponenten A) muß das (Pre)polymere mit dem entstandenen Polymerisat AA) verträglich sein. Die Charakterisierung der Polymermischung kann nach bekannten Kriterien erfolgen (vgl. hierzu Krik-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup>. Bd. Vol. 18, Seiten 457 bis 460, J. Wiley & Sons 1982; J. Brandup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2<sup>nd</sup> Ed. III, Seite 211, Wiley Interscience, 1975). Bei den Polymermischungen aus AA) und B) beobachtet man nur einen Brechungsindex und eine einzige Glasatemperatur.

Für den Fall, daß sich die Polymerisate AA) und B) in ihrem chemischen Aufbau unterscheiden, kann zur Beurteilung der Verträglichkeit unter anderem das Auftreten der LCST (Lower Critical Solution Temperature) herangezogen werden, deren Existenz auf einer Entmischung einer klaren, transparenten Polymer-Lösung in zwei Phasen beruht, die durch Erwärmen induziert wird, wobei die Mischung trüb wird.

Die Mischungen aus dem Polymerisat AA) und der Komponenten B) weisen LCST-Werte auf, die über den Temperaturen liegen, denen die Klebefuge ausgesetzt wird. Vorzugsweise liegen die LCST-Werte mindestens 20°C über diesen Temperaturen, die beispielsweise während der Verarbeitung auftreten.

Von besonderem Interesse für die Erfindung sind unter anderem (Pre)polymere auf Basis von (Meth)acrylat (Gruppe B1), polymere Vernetzer (Gruppe B3), Phenoxyharze (Gruppe B4) sowie Substanz- oder Emulsionspolymerisate (Gruppe B5).

#### Die Gruppe B1)

Zu dieser Gruppe gehören insbesondere Polymere und Prepolymere, sogenannte Sirupe, auf Basis von (Meth)acrylaten.

Diese Polymere sind aus den Monomeren aufgebaut, die ebenfalls als Bestandteile der Komponenten A) verwendet werden können. Die Polymere, die durch Polymerisation von (Meth)acrylaten und/oder der oben genannten Comonomere erhalten werden, können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Die Polymerisation kann sowohl radikalisch als auch ionisch erfolgen, vorzugsweise werden aber radikalerzeugende Initiatoren eingesetzt. Beispiele dieser Initiatoren sind unter Komponente D) beschrieben.

Die eingesetzten (Pre)polymere sollten für eine große Zeitspanne lagerfähig sein. Dies setzt in allgemeinen voraus, daß sie nicht nachpolymerisieren, bzw. frei von Restmengen an Initiator oder Radikalbildnern sind.

Die Herstellung von (Pre)polymeren auf Basis von (Meth)acrylaten ist in der Fachwelt weithin bekannt und beispielsweise in der Druckschrift DE-A-28 43 759 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird. Die (Pre)polymere sind im allgemeinen kommerziell erhältlich.

Prepolymere und Komponente A) können gleiche oder verschiedene Monomer- und/oder Comonomerzusammensetzungen aufweisen. Insbesondere kann im Rahmen der Erfindung auch die Glasatemperatur eines einzusetzenden Prepolymerisats durch Copolymerisation von Methylemethacrylat und weichmachenden Acrylaten gezielt eingestellt werden.

Dabei ist gemäß der Erfindung mit Prepolymer ein reines Polymer oder Oligomer, eventuell mit geringer Restmonomergehalten, nicht jedoch ein Sirup aus Polymer und Monomer zu verstehen.

Besonders bevorzugte Prepolymere für die Erfindung umfassen Copolymerisate von Methylemethacrylat mit Acrylaten. Besonders bevorzugt davon ist ein Copolymer aus MMA und n-Butylacrylat.

#### Die Gruppe 2

Eine weitere Gruppe als Bestandteil der Komponenten B) von besondere Interesse ist, wird von TPU-Bindemittel gebildet. Die Komponente der Gruppe B2) kann aus einem oder mehreren TPU's bestehen.

Dabei kommt grundsätzlich jedes polyesterbasierte oder polyetherbasierte Polyurethan in Frage, insofern es nicht reaktiv und thermoplastisch ist. Im Rahmen der Erfindung wird dabei unter "nicht reaktiv" in Bezug auf die Polyurethan-Komponente B2) ein polymeres Material verstanden, welches keine freien unreaktierten Isocyanat-Gruppen enthält. Dies hat zur Folge, daß das Polyurethan keinerlei nennenswerte chemische Reaktion mit irgendeiner Komponente des erfindungsgemäßen Klebstoffgemisches zeigt. Ein Polyurethan, welches diese Kriterien nicht erfüllt, kann zwar auch im Sinne der Erfindung eingesetzt werden, allerdings nur, falls es so behandelt oder reagiert wird, daß es die vorgenannten Erfordernisse in ausreichendem Maße erfüllt. Beispielsweise kann man ein Polyurethan, welches freie Isocyanatgruppen aufweist, mit einem monofunktionellen Alkohol oder ähnlichen Verbindungen reagieren, um die freien Isocyanatgruppen zu eliminieren. Dabei versteht es sich, daß das Reagenz keine freien olefinischen Doppelbindungen einführen sollte.

Der Begriff "thermoplastisch" bedeutet im Sinne der Erfindung in Bezug auf Polyurethane, daß diese nicht gequollen oder vernetzt sind, und daß sie in der erfindungsgemäßen Klebstoff-Formulierung nicht wesentlich vernetzen.

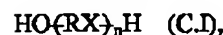
Grundsätzlich sind Polyurethane, welche die Erfordernisse "nicht reaktiv" und "thermoplastisch" erfüllen, im wesentlichen linear, obwohl Verzweigungen a priori nicht ausgeschlossen sind, solange das resultierende Polymer kein in acrylischen Monomeren unlösliches Gel formt. Größere Verzweigungsgrade, die ein unlösliches, im wesentlichen dreidimensionales Matrixpolymer ergeben, verhindern die Erreichung der erfindungsgemäßen Ziele, und Polyurethane von solcher



Natur liegen daher nicht im Bereich der vorliegenden Erfindung.

Die Bildung von Polyesterurethanen und Polyetherurethanen basiert im erfindungsgemäßen Rahmen auf der Reaktion von Isocyanatgruppen mit aktiven Wasserstoffatomen enthaltenden Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen. Zur Bildung eines Polymers mit hohem Molekulargewicht werden vorzugsweise difunktionale Reagentien eingesetzt, obwohl geringere Anteile von Verbindungen mit höherer Funktionalität, was zur Bildung eines gewissen Verzweigungsgrades führt, oder von geringeren Anteilen monofunktioneller Verbindungen, was zum Kettenabbruch führt, in gewissem Ausmaß die Regulierung und Kontrolle des Molekulargewichts erlauben. Die Bildung solcher Polymerer ist an sich bekannt, und viele Polyurethane, die diesen erfindungsgemäßen Erfordernissen Genüge tun, sind kommerziell erhältlich, oder viele kommerziell erhältliche Polyurethane können an die erfindungsgemäßen Erfordernisse angepaßt werden.

Zu den bei der Bildung von erfindungsgemäß einsetzbaren Polyetherurethanen nützlichen reaktiven, organischen, polyfunktionellen Polyolen, die mit geeigneten Isocyanaten umgesetzt werden können, gehören u. a. die Polyalkylenether, Thioetherglykole und Etherthioetherglykole der allgemeinen Formel (C.I)



wobei R ein oder mehrere Alkylenreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, X Sauerstoff oder Schwefel oder eine Mischung von beiden ist und n eine ganze Zahl darstellt. Es ist bei weitem bevorzugt, daß n eine natürliche ganze Zahl ist, die so groß ist, daß das Molekulargewicht des Polyalkylenetherglykols, Polyalkylen-thioetherglykols oder Polyalkylenether-thioetherglykols wenigstens 500, vorzugsweise zwischen 500 und ungefähr 10 000 ist.

Bevorzugte Polyalkylenetherglykole sind u. a. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, Polytetramethylenglykol, Polyhexamethylenglykol und ähnliche. Diese werden beispielsweise durch säurekatalysierte Polykondensation der entsprechenden monomeren Glykole oder durch Kondensation von niedrigen Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und ähnlichen, erhalten, und zwar entweder mit sich selbst oder mit Glykolen, wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol und ähnlichen.

Polyalkylenarylenetherthioether und Etherthioetherglykole, welche Molekulargewichte im Bereich von etwa 500 bis etwa 10 000 aufweisen und welche der o. g. allgemeinen Formel entsprechen, unterscheiden sich von den bereits beschriebenen Polyalkylenglykolen dadurch, daß sie Arylenradikale, wie z. B. Phenyl-, Naphthyl- und Anthrylen-Reste, entweder substituiert oder unsubstituiert, anstelle von einigen – aber nicht allen – Alkylenradikalen aufweisen. Dies bedeutet, daß in der o. g. Formel R eine Mischung von Alkylen- und Arylenresten darstellt. In diesem Fall hat es sich als besonders günstig herausgestellt, daß solche Materialien ein Molekulargewicht von wenigstens 500 für jeden solchen Arylenrest aufweisen.

Eine weitere Klasse reaktiver, organischer, polyfunktioneller Polyole, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethane angewandt werden können, sind die im wesentlichen linearen Polyester, welche eine Mehrzahl von Isocyanat-reaktiven Hydroxylgruppen enthalten. Während die Herstellung von für diese Zwecke geeigneten Polyestern an sich bekannt ist, wird zum besseren Verständnis dennoch darauf hingewiesen, daß Polyester dieser Art im allgemeinen durch Kondensation von Polyhydroxy-Verbindungen, im allgemeinen von gesättigten aliphatischen Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,2, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und ähnlichen, erhältlich sind, ebenso auch durch Kondensation von Mischungen der genannten Diöle untereinander und von Mischungen der genannten Diöle mit untergeordneten Mengen von Polyolen, welche mehr als zwei Hydroxygruppen aufweisen, vorzugsweise gesättigten aliphatischen Polyolen, wie z. B. Glycerol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Sorbitol und ähnlichen, mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid, im allgemeinen einer Dicarbonsäure oder einem Dicarbonsäureanhydrid, welche entweder gesättigt sind oder welche ausschließlich benzolische Doppelbindungen enthalten, wie beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure und Endomethylentetrahydrophthalsäure und ähnlichen sowie deren Isomeren, Homologen und anderen substituierten Derivaten, beispielsweise Chlorderivaten oder mit Mischungen von solchen Säuren untereinander und mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Itaconsäure und ähnlichen, ebenso wie mit Polycarbonsäuren mit drei oder mehr Carbonylgruppen, beispielsweise Aconitsäure und ähnliche.

Die im Rahmen der Erfindung bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzten, im wesentlichen linearen Polyester weisen Molekulargewichte im Bereich zwischen 750 und etwa 3000 auf. Darüber hinaus haben sie vorzugsweise niedrige Säurezahlen, beispielsweise sind Säurezahlen, welche einen Wert von etwa 60 überschreiten, im wesentlichen nicht tolerabel und vorzugsweise liegen die Säurezahlen in einem möglichst niedrigen Bereich, beispielsweise bei 2 oder weniger. Dementsprechend weisen die im wesentlichen linearen Polyester im allgemeinen relativ hohe Hydroxylzahlen auf, d. h. im Bereich von zwischen etwa 30 bis etwa 700. Bei Darstellung dieser Polyester wird üblicherweise eine Polyol-überschuß über die Polycarbonsäuren eingesetzt, um zu gewährleisten, daß die resultierenden, im wesentlichen linearen Polyesterketten eine ausreichende Menge von reaktiven Hydroxylgruppen aufweisen.

Zu einer weiteren Klasse von geeigneten organischen, polyfunktionellen Polyolverbindungen gehören die Polyalkylenetherpolyole, welche mehr als zwei reaktive Hydroxylgruppen enthalten, wie beispielsweise die Polyalkylenethertriole, Polyalkylenethertetrole usw., die beispielsweise durch Reaktion von Polyolen, wie beispielsweise Glycerol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Sorbitol usw., mit niedrigen Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und ähnlichen, erhältlich sind.

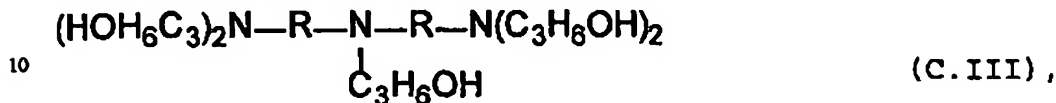
Stickstoff-enthaltende, polyfunktionelle Polyole können ebenso als Polyolreagentien eingesetzt werden. Zu solchen Materialien gehören u. a. die Polyesteramide, welche üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanharzen angewandt werden können, d. h. solche Verbindungen, deren Molekulargewicht im Bereich zwischen 750 bis etwa 3000 liegt und die Säurezahlen haben, die im Bereich von 60 bis so gering wie möglich liegen, das bedeutet bei zwei oder geringer, und deren Hydroxylzahlen im Bereich zwischen 30 bis etwa 700 liegen. Ebenso einsetzbar sind Polyaminoalkohole mit



relativ hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise hydroxypropylierte Alkylendiamine der allgemeinen Formel (C.II)



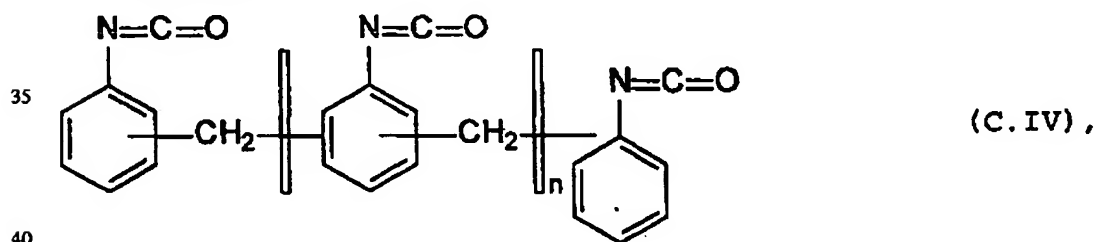
- 5 worin R ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, einschließlich solcher Reste, wie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, ebenso wie höhere analoge Verbindungen, wie beispielsweise hydroxypropylierte Polyalkylenpolyamine der allgemeinen Formel (C.III)



wobei R die bei der vorhergehenden Formel angegebene Bedeutung annehmen kann.

- 15 Ebenso wie die genannten Einzelverbindungen können auch Mischungen der verschiedenen reaktiven, organischen, polyfunktionellen Polyole, wie sie hierin weiter oben beschrieben worden sind, zur Herstellung der für die Erfindung nützlichen Polyurethane eingesetzt werden. Insbesondere ist ersichtlich, daß bei der Verwendung von Polyolen mit mehr als zwei Hydroxylfunktionalitäten Sorge zu tragen ist, daß keine unlöslichen Gelpolymere resultieren, was beispielsweise durch einen Überschuß an Verzweigungen oder Vernetzungen während der Polymerisation möglich ist. Ähnliche Überlegungen spielen bei der Auswahl der organischen Polyisocyanate eine Rolle, wie nachfolgend näher ausgeführt wird.

- 20 Ebenso wie im Fall der Polyolreagentien können die Polyurethan-Verbindungen über einen weiten Bereich variieren, wobei organische Polyisocyanate eingesetzt werden, zu denen u. a. aromatische Diisocyanate, wie beispielsweise m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 4-t-Butyl-mphenylendiisocyanat, 4-Methoxy-m-phenylendiisocyanat, 4-Phenoxy-m-phenylendiisocyanat, 4-Chloro-mphenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat (entweder als eine Mischung der Isomeren, beispielsweise der kommerziell erhältlichen Mischung aus 80% 2,4-Toluendiisocyanat und 20% 2,6-Toluyl-  
25 diisocyanat oder als individuelle Isomere selbst), m-Xylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, Cumyl-2,4-diisocyanat, Durendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,8-Naphthylendiisocyanat, 2,6-Naphthylendiisocyanat, 1,5-tetrahydronaphthylendiisocyanat, pp'-Diphenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Diphenylhexan-1,6-diisocyanat, "Bitolyendiisocyanat" (3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat), "Dianisidindiisocyanat" (3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat) und Polymethylenpolyisocyanate der nachstehenden allgemeinen Formel (C.IV) gehören:



worin n eine ganze Zahl zwischen 0 und ungefähr 5 bedeutet, und ähnliche Verbindungen;

- aliphatische Diisocyanate, wie beispielsweise Methylendiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona- und Decamethylendiisocyanate, 2-Chlortrimethylendiisocyanat, 2,3-Dimethyltetramethylendiisocyanat und ähnliche, und Tri- und höhere Isocyanate, wie beispielsweise Benzol-1,3,5-triisocyanat, Toluyl-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und ähnliche.

Mischungen von zwei oder mehr der genannten organischen Polyisocyanate können ebenso eingesetzt werden, um die erfindungsgemäß nützlichen Polyurethanharze durch Reaktion mit entweder Ethern und/oder Estern, wie sie oben beschrieben worden sind, zu erhalten.

- 50 Die genannten Polyurethane lassen sich nach an sich bekannten Verfahren herstellen. Hierzu gehören u. a. die sogenannte Prepolymertechnik, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanharzen praktiziert wird, wobei Polyol und Polyisocyanat unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gemischt werden, d. h. mit üblicherweise nicht mehr als 0,2 Gew.-% Wasseranteil, basierend auf dem Gesamtgewicht der Mischung, und wobei allenthalben ein molarer Überschuß der Polyisocyanate über die Polyole angewendet wird, wobei die erhaltene Mischung bei einer Temperatur im Bereich von zwischen Raumtemperatur und etwa 100°C reagieren gelassen wird für eine Zeit im Bereich von  
55 20 min bis etwa 8 h und wobei dann die resultierende Prepolymermischung auf eine Temperatur im Bereich von etwa Raumtemperatur bis etwa 60°C abgekühlt wird.

- Diese Technik ergibt üblicherweise Polymere mit freien Isocyanatgruppen, die auf herkömmliche Weise durch Reaktion mit monofunktionellen organischen Alkoholen, Phenol, Thiol, Amin oder anderen ähnlichen monofunktionellen Reagentien eliminiert werden, und zwar nach Beendigung der Polymerisationsreaktion.

60 Besondere Bevorzugung unter den Stoffen der Komponente B2) genießen thermoplastische Polyurethane (TPU), die durch Umsetzung von

- 65 a) organischen, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten,  
b) Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und  
c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von ggf.  
d) Katalysatoren,  
e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

hergestellt werden.

Für die hierfür verwendbaren Ausgangsstoffe (a) bis (c), Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und Zusatzstoffe (e) gilt folgendes:

a) Als organische Diisocyanate (a) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Hexamethylendiisocyanat, Isophoron-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z. B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung, mit den obengenannten Molekulargewichten. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d. h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z. B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- und 2,3 Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-methyldiethanolamin und Dirole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Ggf. können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans (Polyoxytetramethylen-glykole).

Vorzugsweise verwendet werden Polyetherole aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid, in denen mehr als 50%, vorzugsweise 60 bis 80% der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist; z. B. insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole.

Solche Polyetherole können erhalten werden, indem man z. B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid-1,2 und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid-1,2 im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte Propylenoxid-1,2 und dann den Rest des Ethylenoxids, an das Startermolekül anpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 800 bis 3500. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zu Anwendung kommen.

Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z. B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung verwendet werden. Desgleichen sind Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzbar. Zur Herstellung der Polyesterole kann es ggf. vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder ggf. in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise ggf. substituierten  $\omega$ -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Dialkylenglykol-polyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie z. B. Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, Polycaprolactone und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3500.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) mit Molekulargewichten von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise aliphatische Dirole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht.

Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z. B. 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z. B. 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, Isophoron-diamin, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylen-diamin, N-Methylpropylendiamin-1,3, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin und aromatische Diamine, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylen-diamin und primäre ortho-di-, tri- und/oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzpunkt der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyhydroxylverbindungen (b) zu Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1 : 1 bis 1 : 12, insbesondere von 1 : 1,8 bis 1 : 6,4, wobei die Härte und der Schmelzpunkt der TPU mit zunehmendem Gehalt an Diolen ansteigt.

Zur Herstellung der TPU werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von ggf. Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen oder Hydroxyl- und Aminogruppen der Komponenten (b) und (c) 1 : 0,85 bis 1,20, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,05 und insbesondere 1 : 0,98 bis 1,02 beträgt.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethyl-aminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Teilen pro 100 Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung und Weichmacher.

Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie: von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

Die TPU-Polymere können in einer Menge von bis zu 20 Gewichtsprozent (wt/wt) bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten A) und B) im Klebstoff der Erfindung enthalten sein.

Eine Klebstoffkomposition mit einem Gehalt an mehr als 20 Gew.-% TPUs ist meistens inhomogen und somit trüb, da sich die Komponente B2) nicht in ausreichendem Maße lösen läßt. Bevorzugte Mengen liegen zwischen etwa 3 und 10 Gew.-%.

### Die Gruppe B3)

Die Komponente B) eines erfindungsgemäßen Klebstoffs umfaßt des weiteren ein oder mehrere Vernetzer auf Basis von (Pre)polymeren, insbesondere Polymeren und Copolymeren, mit seitenständigen Acrylat- und/oder Methacrylat-funktionen, die mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Gruppe B3 subsumiert werden.

Von besonderem Interesse für die Erfindung sind unter anderem Vernetzer auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten, sog. PUMA's (Gruppe B3a), Epoxidharzen (Gruppe B3c), Polyethern (Gruppe B3d) sowie niedermolekularen Vernetzern (Gruppe B3e).

### Die Gruppe B3a)

Hierzu gehören u. a. isocyanatfunktionelle Vorpolymere, in welche mittels hydroxyfunktionellen Verbindungen, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Alkylalkohol, Vinylalkohol usw., olefinische Doppelbindungen eingeführt werden.

Die isocyanatfunktionellen Vorpolymeren, welche bei der Durchführung der Erfindung geeignet sind, sind ebenfalls an sich bekannt. Typischerweise sind solche Vorpolymere Addukte oder Kondensationsprodukte von Polyisocyanatverbindungen, die wenigstens zwei freie Isocyanatgruppen aufweisen, und monomeren oder polymeren Polyolen mit wenigstens zwei Hydroxygruppen, einschließlich von Mischungen solcher Polyole. Die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und den Polyolen wird unter Verwendung einer Überschußmenge an Polyisocyanat durchgeführt, um sicherzustellen, daß das Reaktionsprodukt wenigstens zwei freie, nichtreagierte Isocyanatgruppen aufweist.

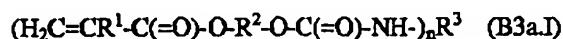
Bei der Herstellung der gemäß der Erfindung verwendeten isocyanatfunktionellen Vorpolymeren brauchbare Polyole besitzen vorzugsweise ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 300 bis etwa 3000. Geeignete Polyole umfassen Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykole, Polyetherpolyole, wie die Verbindungen, welche durch Additionspolymerisation von Ethylenoxid und einem Polyol, wie Trimethylolpropan, in einem Verhältnis zur Bereitstellung von nicht umgesetzten Hydroxylgruppen in dem Produkt hergestellt wurden, organische hydroxylierte Elastomere, die eine Einfrieretemperatur (Glasübergangstemperatur zweiter Ordnung) unterhalb etwa 5°C besitzen, wie Poly(butadien-styrol)-polyole und Poly(butadien)-polyole, Polyesterpolyole, wie sie durch Polymerisation von Polyolen, z. B. Diethylenglykol, Trimethylolpropan oder 1,4-Butandiol, mit Polycarbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure oder Bernsteinsäure, in einem Verhältnis zur Bereitstellung von nicht umgesetzten Hydroxylgruppen in dem Produkt hergestellt wurden; Glyceridester von hydroxylierten Fettsäuren, wie Rizinusöl, Glycerinmonoricinoleat, geblasenes Leinöl

oder geblasenes Sojaöl; sowie Polyesterpolyole, wie sie beispielsweise durch Polymerisation eines Lactons, wie ε-Caprolacton, hergestellt wurden.

Polyisocyanate, welche mit Polyolen unter Bildung von isocyanatfunktionellen Vopolymeren, die gemäß der Erfindung verwendet werden, umgesetzt werden können, können beliebige monomere, d. h. nicht-polymere, Isocyanatverbindungen mit wenigstens zwei freien Isocyanatgruppen sein, einschließlich aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Verbindungen. Typische Vertreter von Polyisocyanaten umfassen – ohne Beschränkung hierauf:

2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, m- und p-Phenylendiisocyanat, Polymethylenpoly(phenylisocyanat), Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und andere aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate, einschließlich Mischungen solcher Polyisocyanate. Häufig werden cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate bevorzugt.

Zu in der erfindungsgemäßen Klebstoffmischung mit besonderem Erfolg einsetzbaren Vernetzern aus der Untergruppe B3a) gehören unter anderem eine oder mehrere der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen der allgemeinen Formel B3a.I



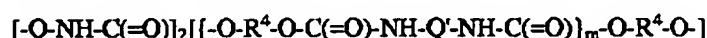
worin

$R^1$  = Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

$R^2$  = eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkylenoxide mit 4 bis 21 Kohlenstoffatomen und

$n = 2$  oder  $3$  ist,

wobei  $R^3$  für  $n = 2$  ist:



wobei  $m = 0$  bis  $10$  und

$R^4$

a) ein Polycaprolactondiol-Rest

b) ein Polytetrahydrofurfuryldiol-Rest

oder wobei  $R^3$  für  $n = 3$  ist:



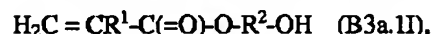
wobei  $R^5$  ein Triol-Rest eines 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden, linearen oder verzweigten dreiwertigen Alkohols und  $p = 1$  bis  $10$  ist und

$Q$  und  $Q'$  unabhängig voneinander 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen sind, die sich von Diisocyanaten oder Diisocyanatgemischen ableiten.

Die Verbindungen der Formel (B3a.I) sind herstellbar nach im Stand der Technik an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung eines in der Estergruppe Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylates ( $R^1 = H$ ) oder Methacrylates ( $R^1 = CH_3$ ) mit Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindungen unter Bildung einer Urethangruppe. Die Hydroxyalkylacrylate oder -Methacrylate enthalten Alkylgruppen, die linear oder verzweigt sein können und zwischen 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Gemäß der Erfindung können auch die Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol eingesetzt werden. Derartige Acrylate oder Methacrylate enthalten 4 bis 21 Kohlenstoffatome in der Estergruppe, entsprechend 2 bis 10 Ethylenoxideinheiten und 1 bis 7 Propylenoxideinheiten. Die Herstellung derartiger Ester ist dem Fachmann bekannt.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (B3a.I) für den Fall, daß  $n = 2$  ist, handelt es sich um Umsetzungsprodukte von Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylaten oder Methacrylaten mit Isocyanaten, die erhältlich sind durch Reaktion von geeigneten Diolen mit Diisocyanaten.

Geeignete Hydroxylgruppen enthaltende (Meth)acrylate gehorchen der allgemeinen Formel B3a.II



worin

$R^1$  = Wasserstoff oder Methyl und

$R^2$  = Ethylen.

Geeignete Acrylate oder Methacrylate sind solche, für die  $R^2$  einem Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, n-Butylen-, Isobutylen-Gruppe oder 4 bis 7 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten enthalten.

Bevorzugt für die Umsetzung der Isocyanate mit den Hydroxylgruppen tragenden Acrylaten oder Methacrylaten werden jedoch Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Polyethylenglykolacrylat, Polyethylenglykolmethacrylat, Polypropylenglykolacrylat und Polypropylenglykolmethacrylat.

Bei dem geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen für  $R^2$  handelt es sich insbesondere um Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Isopentyl-, Neopentyl- oder die Hexylgruppe.

Bei den Cycloalkylgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen handelt es sich vorzugsweise um solche, die ausgewählt sind aus der Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppe.

Als aromatische, 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende Gruppen sind insbesondere die Phenyl-, 2-Toluenyl-, 4-Toluenyl- und die Xylenylgruppe zu erwähnen, die durch Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylate mit

den entsprechenden Isocyanaten eingeführt wird.

Bei den Diolen handelt es sich um a) Polycaprolactondiole, b) Polytetrahydrofurfuryldiole und c) spezielle Polyesterdiole. Das Molverhältnis bei der Reaktion von den Diolen mit den Diisocyanaten kann im Verhältnis von 1 : 1 bis zu 1 : 1,1 variieren.

a) Polycaprolactondiole sind nach an sich bekannten Verfahren erhältlich durch Ringöffnungspolymerisation von Caprolacton mit geeigneten Diolen, wobei das Verhältnis von Caprolacton zum Diol 1 bis 20 beträgt, also 2 bis 40 Mol Caprolacton pro Mol Diol eingesetzt wird. Das Molekulargewicht der Polycaprolactondiole beträgt zwischen 200 und 4000.

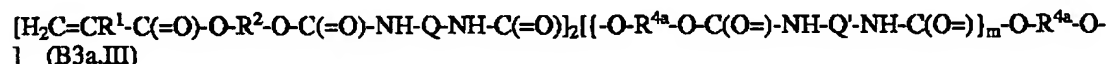
Als Diole kommen insbesondere lineare oder verzweigte zweiwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkohole in Frage, die ausgewählt sind aus Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,4-butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol. Die Reaktionsprodukte aus dem Diol und dem Caprolacton werden anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren mit aromatischen, aliphatischen oder cyclischen Diisocyanaten umgesetzt. Geeignete Diisocyanate, von denen sich Q und unabhängig davon auch Q' ableitet, sind ausgewählt aus 2,4-Toluendiisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat, meta- und para-Tetramethyl-xylendiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyldiisocyanat (Isophorondiisocyanat), Hexamethyldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Dianisindiisocyanat, Di(2-isocyanatoethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboxylat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylenhexamethyldiisocyanat und Gemischen davon.

Anschließend wird das Reaktionsprodukt aus dem Diol, dem Caprolacton und dem Diisocyanat nach an sich bekannten Verfahren mit dem Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylat oder Methacrylat zum Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt.

b) Der Aufbau der sich von Polytetrahydrofurfuryldiol ableitenden Verbindungen der Formel I für n = 2 erfolgt prinzipiell nach dem gleichen Schema wie unter a) beschrieben. Zunächst wird Polytetrahydrofurfuryldiol mit einem der oben unter a) genannten Diisocyanate zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt daraus mit den bereits erwähnten Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylaten oder Methacrylaten der Formel B3a.II zum Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt. Hinsichtlich des Verfahrens zur Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten wird auf die dem Fachmann bekannte einschlägige Fachliteratur verwiesen. Das Molekulargewicht der Produkte beträgt zwischen 200 und 4500.

c) Besonders gute Ergebnisse lassen sich im Rahmen der Erfindung mit PUMA's erhalten, die sich von speziellen Polyesterdiolen ableiten.

Äußerst zweckmäßig ist demnach der Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel B3a.III



worin

m = 0 bis 10,

R<sup>1</sup> = Wasserstoff oder Methylgruppe,

R<sup>2</sup> = einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylenoxid mit 4 bis 21 Kohlenstoffatomen ist,

Q und Q' unabhängig voneinander 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen sind, die sich von dem zugrundeliegenden Diisocyanat oder Diisocyanatgemischen ableiten und

R<sup>4a</sup> von einem Polyesterdiol mit einem C:O-Verhältnis von > 2,6, einem C:H-Verhältnis < 10 und einem Molekulargewicht von 1000 bis 20000 abgeleitet ist.

Durch den Einsatz der Polyurethan(meth)acrylate der allgemeinen Formel B3a.III werden besonders gute Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Hydrophobierung erreicht. Diese Polyurethan(meth)acrylate weisen eine besondere elastifizierende Wirkung auf.

R<sup>4</sup> entspricht Polyesterdiol-Resten, die sich von Polyesterdiolen ableiten, die gekennzeichnet durch ein C:O-Verhältnis von > 2,6, vorzugsweise > 3,0, und ein C:H-Verhältnis von < 10. Ferner zeichnen sich diese Polyesterdiole durch ein Molekulargewicht von 1000 bis 20 000, insbesondere von 1000 bis 10 000, aus.

Die Herstellung dieser speziellen Polyesterdiole erfolgt durch Umsetzung von langkettigen Diolen, insbesondere Dimerdiol. (hydrierte Dimerfettsäure) mit kürzerkettigen 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, insbesondere Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid. Die Polyesterdiole können auch hergestellt werden durch Umsetzung von kürzerkettigen 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Diolen, insbesondere 1,6-Hexandiol mit langkettigen Fettsäuren, insbesondere Dimerfettsäure-Gemisch aus dimerisierten Fettsäuren von acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren mit durchschnittlich 36 Kohlenstoffatomen. Es können aber auch Gemische aus langkettigen Diolen mit kürzerkettigen Diolen eingesetzt werden, wie insbesondere Gemische aus Hexandiol und Polyethylenglykol oder aus Dimerdiol und Diethylenglykol.

Allgemein als Diole besonders bevorzugt sind lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>44</sub>-Alkyldiole wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,2- oder 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Octadecandiol. In Frage kommen aber auch cyclische C<sub>6</sub>-C<sub>44</sub>-Alkyldiole.

Ferner bevorzugt sind Ethergruppen enthaltende Diole, wie beispielsweise Di-, Tri- oder Tetraethylen- oder -propylenglykol oder deren oligomeren Homologen.

Allgemein als Dicarbonsäure besonders bevorzugt sind lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>44</sub>-Alkyldicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azealinsäure, Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Undecandicarbonsäure oder deren technische Gemische. Zur Reaktion mit den Diolen

können ebenfalls ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Aconitsäure, eingesetzt werden.

Die Veresterung kann nach an sich bekannten Verfahren in Gegenwart eines Katalysators in einem geeigneten Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers erfolgen. Als Katalysator ist Zinn(II)octoat und als Lösungsmittel Xylen bevorzugt.

Die so gewonnenen Polyesterdiöle werden dann mit einem der oben unter a) genannten Diisocyanate umgesetzt und anschließend mit den bereits unter a) erwähnten Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylaten oder Methacrylaten zum Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt. Eine oder mehrere dieser auf den speziellen Polyesterdiölen basierenden Polyurethan(meth)acrylate können im Gemisch mit Aktivatoren und ggf. weiteren üblichen Zusätzen als Klebstoffzusammensetzung eingesetzt werden.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (B3a.I) für den Fall, daß  $n = 3$  ist, handelt es sich um Umsetzungsprodukte der oben genannten Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate mit Isocyanaten, die erhältlich sind durch Umsetzung von geeigneten 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden, linearen oder verzweigten dreiwertigen Alkoholen (Triolen) mit Caprolacton und anschließender Reaktion mit Diisocyanaten.

Polycaprolactontriöle sind nach an sich bekannten Verfahren erhältlich durch Ringöffnungspolymerisation von Caprolacton mit geeigneten Triolen, wobei das Verhältnis von Caprolacton zu Triol 1 bis 10 beträgt, also 3 bis 30 Mol Caprolacton mit einem Mol Triol umgesetzt werden.

Als Triöle kommen insbesondere solche in Frage, die ausgewählt sind aus Glycerin, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan (2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propandiol) und Trimethylethanol(2-Methyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol).

Die Reaktionsprodukte aus dem Triol und dem Caprolacton werden anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren mit den unter a) genannten Diisocyanaten umgesetzt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt aus dem Triol, dem Caprolacton und dem Diisocyanat nach an sich bekannten Verfahren mit dem Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylat oder Methacrylat zum Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt.

#### Die Gruppe B3c)

Geeignete Verbindungen der Gruppe B3c) werden aus Epoxidverbindungen in Gegenwart eines cyclischen Säureanhydrids mit hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten umgesetzt, so daß mindestens ein Di(meth)acrylat entsteht.

Die Bildung der hierbei nützlichen Epoxide wird schematisch durch den Ausdruck  $AH_n + n \text{ EPCI}$  beschrieben. Die gebildeten Produkte können abhängig vom Verhältnis  $AH_n : \text{EPCI}$  auch höhermolekular sein oder aber nur teilweise epoxidiert.

Als  $AH_n$  werden H-acide Verbindungen eingesetzt, wie Bisphenol-A, hydriertes Bisphenol-A-Radikal, Tetrabrombisphenol-A, Hydrochinon, aliphatische Alkohole der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  mit  $n = 2$  bis 10 und deren Isomere, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Isocyanursäure, Bishydantoin, Anilin, p-Aminophenol, Glyoxaltetraphenol, Cyclohexanol, Trimethylolpropan, Polyetherpolyole auf Basis 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, die je nach Startermolekül bis zu 8 endständige OH-Gruppen tragen können (PEG mit  $n = 1-570$ ; PPG mit  $n = 1-103$ ; jeweils Kopf/Schwanz-, Kopf/Kopf-, und/oder Schwanz/Schwanz-verknüpft; PTMG mit  $n = 1-20$ ), Polyole auf Basis von (Meth)acrylat-/Styrol-/Hydroxy(meth)acrylat Copolymeren mit Kombinationen, wie in der nachfolgenden Übersicht angegeben.

Polymerbackbone	OH's fkt. Comon
MMA	HEA
n-BA	HEMA
EHA	HPMA
Styrol	HPA
Alleine oder in Mischung	Steuerung der OH-Fkt.
MW 500 bis ca. 5000, mit 1 - 5 % OH-Gruppen bzw. Festharz	

Polyesterpolyole, bestehend aus den in der nachfolgenden Übersicht aufgeführten Komponenten



	Diol/Triol	Dicarbonsäure./Anhydrid
5	1,2-Ethandiol	Adipinsäure
	1,2-, 1,3-Propandiol	Maleinsäure
10	1,4-Butandiol	Phthalsäure
	Neopentylglycol	Hexahydrophthalsäure
15	Glycerin	Isophthalsäure
	Trimethylolpropan	
20	Alleine oder in Mischung	Alkohol im Überschuß
	MW 500 – 5000, mit 1 - 8 % OH-Gruppen	

2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Tricyclodecandimethanol, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol, Glycerin, Hydroxypivalin-Neopentylglycol-Ester, Pentaerythritol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-sec-Butyl-2-methyl, 1,3-propandiol, 3-Hexin-2,5-diol, 2,5-Dimethyl-3-Hexin-2,5-diol, 1,2-Pentandiol, Pinacol, 1,2,4-Butantriol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-Propandiol, Ditrithymethylolethan, Ditrithymethylopropan, Erythritol, Threitol, D-, L-, D,L-Threitol, Ribitol, Arabinitol, D-, L-, D,L-Arabinitol, Xylitol, Allitol, Dulcitol, Sorbitol, Glucitol, D-, L-, D,L-Glucitol, Mannitol, D-, L-, D,L-Mannitol, Altritol, D-, L-, D,L-Altritol, Iditol, D-, L-Iditol, Maltritol, Lactitol, Isomalt.

Die aus diesen H-aciden Verbindungen und Epichlorhydrin erhältlichen Biloxide werden in Gegenwart eines cyclischen Säureanhydrids mit einem hydroxyfunktionellen (Meth)acrylat umgesetzt, so daß mindestens ein Di(meth)acrylat entsteht.

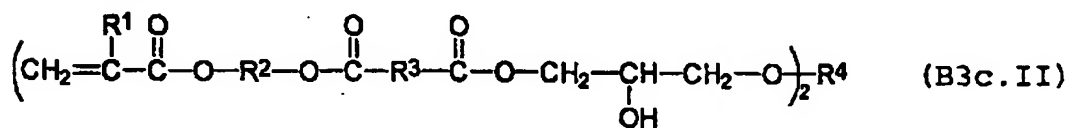
Als Säureanhydride kommen Verbindungen der allgemeinen Formel (B3c.I)



mit  $n = 1-19$  (vorzugsweise aber 1-3, bes. bev. 2) zum Einsatz, aber auch Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, 1,2-Cyclohex-4-ensäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, 2-Methylenglutarsäureanhydrid.

Als Basis für das eingesetzte hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylat dienen die o. a. Polyole, die bis auf eine OH-Gruppe mit (Meth)acrylsäure verestert sind, bevorzugt jedoch Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat mit sämtlichen Isomeren. Besonders bevorzugt Hydroxypropyl(meth)acrylat.

Es bildet sich ein mindestens difunktionelles (Meth)acrylat der Formel (B3c.II)



mit

$R^1 = H, Me$  bes. bev. H

$R^2 =$  Alkoholrest d. (Meth)acrylates bes. bev.  $(CH_2)_3$

$R^3 =$  Rest des Säureanhydrides bes. bev.  $(CH_2)_2$

$R^4 =$  Alkoholrest d. Epoxidharzes bes. bev. BPA;

Verbindungen der allg. Formel (B3c.III)

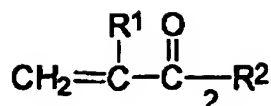


mit EP = Glycidylethereinheit,  $n = 0$  bis 105 (besser  $n = 0,03$  bis 6; bevorzugt  $n = 0,10$  bis 0,6) und A = Bisphenol A.

Die Gruppe B3d)

Hierzu gehören (Meth)acrylester zweiwertiger Alkohole der Formel (B3d.I)





(B3d. I)

mit  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}^2$  = die unter B3c oben genannten Diolreste

wie z. B. Bisphenol-F, Bisphenol-A, hydriertes Bisphenol A, Tetrabrombisphenol-A, Hydrochinon, Glyoxaltetraphenol, alipatische Diole incl. ihrer Isomeren der Formel

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  mit  $n = 1-10$ , Polyethylenglycol der Formel

$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ,  $n = 2-570$ , Polypropylenglycol 1,2- und 1,3-, Kopf/Kopf-, Schwanz/Schwanz-, Kopf/Schwanz-verknüpft der Formel  $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$  mit

$n = 2-103$ , Polytetramethylenglycol und Isomere der Formel  $\text{HO}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n-\text{H}$  mit

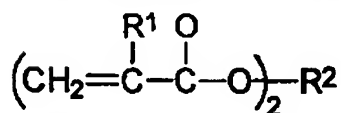
$n = 1-20$ , Polyesterdiole auf Basis der nachfolgenden Tabelle.

Diol/Triol	Dicarbonsäure./Anhydrid
1,2-Ethandiol	Adipinsäure
1,2-Propandiol	Maleinsäure
1,3-Propandiol	Phthalsäure
1,4-Butandiol	Hexahydrophthalsäure
Neopentylglycol	Isophthalsäure
Alleine oder in Mischung	Alkohol im Überschuß
MW 500 - 5000, mit 1 - 8 % OH-Gruppen	

Neopentylglycol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Tricyclodecandimethanol, Hydroxypivalinneopentylglycolester, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-sec. Butyl-2-methyl-1,3-propandiol, Cyclohexandimethanol, 3-Hexin-2,5-diol, 2,5-Dimethyl-3-Hexin-2,5-diol, Pinacol.

Die Gruppe B3e)

(Meth)acrylester mit Alkoholen einer Funktionalität  $> 2$  der Formel (B3e.I)



(B3e. I)

mit  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}^2$  = o. a. Polyol-Reste

$n \geq 3$

wie z. B.

Glyoxaltetraphenol, Trimethylolpropan, PEG mit Starteralkoholen einer Funktionalität von 3-8 und  $n = 3-570$ , PPG mit Starteralkoholen einer Funktionalität von 3-8 und  $n = 3-103$ , Polyole auf Basis von Copolymerisaten wie in der Tabelle angeführt

Polymerbackbone	OH-funktionelles Comonomer
MMA	HEA
n-BA	HEMA
EHA	HPMA
Styrol	HPA
alleine oder in Mischung	Steuerung der OH-Fkt.
MW 500 bis ca. 5000, mit 1 - 5 % OH-Gruppen bzw. Festharz	

Polyester Polyole auf Basis d. Rohstoffe wie in der nachfolgenden Tabelle angeführt

Diol/Triol	Dicarbonsäure./Anhydrid
1,2-Ethandiol	Adipinsäure
1,2-, 1,3-Propandiol	Maleinsäure
1,4-Butandiol	Phthalsäure
Neopentylglycol	Hexahydrophthalsäure
Glycerin*	Isophthalsäure
Trimethylolpropan*	
In Mischung mit * markierten Triolen oder Triole allein	Alkohol im Überschuß
MW 500 - 5000, mit 1 - 8 % OH-Gruppen	

Trimethylolpropan, Pentaerythritol und Homologe mit n = 1-4, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolethan Ditrime-  
thylolpropan, Ditrime-  
thylolpropan, Erythritol, Threitol, D-Threitol, L-Threitol, D,L-Threitol, Ribitol, Arabinitol, D-Arabinitol, L-Arabinitol, D,L-Arabinitol, Xylitol, Allitol, Dulcitol, Sorbitol, Glucitol, D-Glucitol, L-Glucitol, D,L-Glucitol, Mannitol, D-Mannitol, L-Mannitol, D,L-Mannitol, Altritol, D-Altritol, L-Altritol, D,L-Altritol, Iditol, D-Iditol, L-Iditol, D,L-Iditol, Maltritol, Lactitol, Isomalt.

Die erfindungsgemäße Klebstoffmischung kann einen oder mehrere Vernetzer B) aufweisen. Es können insbesondere auch mehrere Vernetzer ein und derselben Gruppe B3a) bis B3e) oder verschiedener Gruppen enthalten sein.

#### Die Gruppe B5)

Stoffe der Gruppe B5) können im Klebstoff gemäß der Erfindung in einer Menge bis zu 10 Gewichtsteilen enthalten sein. Hierbei bezieht sich die Mengenangabe für die Komponente B5) auf die Summe der Komponenten A) und B).

Bevorzugt ist werden Substanzen der Gruppe B5) im Klebstoff der Erfindung zur Verbesserung der 0-Werte der Zug-scherfestigkeiten von Verklebungen unter verschiedensten äußeren Bedingungen eingesetzt. Außerdem können diese Stoffe der Gruppe B5) zur Abrundung des gesamten Eigenschaftsspektrums des Klebstoffsystems dienen.

Als Substanzen der Gruppe B5) kommen im Rahmen der Erfindung eines oder mehrere Substanz- und/oder Emulsi-onopolymerisate in Frage. Diese weisen Molekulargewichte  $M_w$  von > 500 000 auf.

#### Die Gruppe B5a)

Die einsetzbaren Substanzpolymerisate umfassen unter anderem alle Homo-, Co- oder Terpolymeren, die durch Poly-

merisation von ungesättigten Verbindungen in Masse erhältlich sind.

Bevorzugt ist als Substanzpolymerisat B5a) ein Copolymerisat, welches durch Polymerisation von wenigstens zwei Monomersorten in Substanz erhältlich ist.

Unter der Masse- oder Substanzpolymerisation wird ein Polymerisationsverfahren verstanden, bei dem Monomere ohne Lösungsmittel polymerisiert werden, so daß die Polymerisationsreaktion in Masse oder in Substanz vonstatten geht. Im Gegensatz dazu ist die Polymerisation in Emulsion (sogenannte Emulsionspolymerisation) und die Polymerisation in der Dispersion (sogenannte Suspensionspolymerisation) zu sehen, bei der das organische Monomere mit Schutzkolloiden und/oder Stabilisatoren in wäßriger Phase suspendiert wird und mehr oder weniger grobe Polymerisatteilchen gebildet werden. Eine besondere Form der Polymerisation in heterogener Phase ist die Perlpolymerisation, die im wesentlichen zur Suspensionspolymerisation zu rechnen ist.

Bevorzugt in der Erfindung einsetzbare Substanzcopolymerisate lassen sich durch Polymerisation in Masse von Gemischen aus einer Reihe von Komponenten i) bis iii) erhalten.

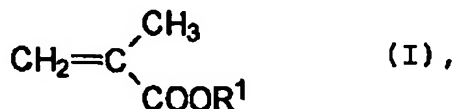
#### Die Komponente i) des Substanzpolymerisats B5a)

Bei der Komponente i), welche zum Erhalt eines bevorzugten Substanzcopolymerisats (Komponente B5a)) eingesetzt werden kann, handelt es sich um ein oder mehrere (Meth)acrylate. Unter dem Begriff "(Meth)acrylate" werden grundsätzlich Ester der Acrylsäure als auch Ester der Methacrylsäure verstanden, welche über eine polymerisierbare vinylische Doppelbindung im Molekül verfügen.

Die Komponente i) kann aus einem oder mehreren Methacrylaten bestehen. Diese können fakultativ ein oder mehrere Acrylate aufweisen. Daher ist in einer besonderen Variante der Erfindung B5a) ein Copolymerisat, das durch Substanzpolymerisation einer Mischung erhältlich ist, worin

i) aus

ii) 35-90 Teilen ein oder mehrerer Methacrylate der allgemeinen Formel B5a.I



worin  $\text{R}^1$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

i2) 0-25 Teilen ein oder mehrerer Acrylate der allgemeinen Formel B5a.II



worin  $\text{R}^2$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

i3) 0-50 Teilen eines oder mehrerer mit i1) und/oder i2) copolymerisierbarer ungesättigter Verbindungen

besteht,

wobei der Teile i1), i2) und i3) 100 ergibt.

Unter den Verbindungen der Formel B5a.I sind insbesondere solche im Rahmen der Erfindung bevorzugt, in denen  $\text{R}^1$  Methyl, Ethyl und/oder n-Propyl ist. Des weiteren besonders zweckmäßig sind Mischungen von Verbindungen, in denen in der allgemeinen Formel B5a.II  $\text{R}^2$  Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, und/oder n-Pentyl bedeutet.

#### Die Komponente ii) des Substanzpolymerisats B5a)

Ein weiterer für die Substanzpolymerisation zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Copolymerisate B5a) essentieller Bestandteil ii) sind 0,01 bis 5 Teile, vorzugsweise > 0,2 bis 5 Teile, Molekulargewichtsregler. Hierzu gehören dem Grunde nach alle dem Fachmann geläufigen Verbindungen, die zur Regelung des Molekulargewichts in Substanzpolymerisation einsetzbar sind. In einer nicht vollständigen Aufzählung gehören hierzu u. a. 4-Methyl-2,4-diphenylpenten(1) (1,1'-(1,1-dimethyl-3-methylen-1,1-propendiyl)-bisbenzol,  $\alpha$ -Methylstyrol), bzw. aliphatische Mercaptoverbindungen, wie z. B. Bthylmercaptoacetat, 2-Ethylhexylmercaptoacetat, Methyl-3-mercaptopropionat, 2-Ethylhexylmercaptopropionat, Trimethylolpropantrimercaptoacetat, Glycoldimercaptoacetat, Pentaerythritol-tetrakis-mercaptopropionat, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol, n-Dodecylmercaptan (1-Dodecanthiol), tert-Dodecylmercaptan.

Von den vorgenannten Verbindungen ist n-Dodecylmercaptan besonders bevorzugt. Die Menge des Molekulargewichtsreglers wird dabei im Rahmen der Erfindung so eingestellt, daß Copolymerisate resultieren, die die zu den gewünschten Molekulargewichten korrespondierenden Viskositätszahlen aufweisen.

#### Die Komponente iii) des Substanzpolymerisats B5a)

Eine weitere Komponente, die bis zu zwei Teilen in der Mischung vorhanden sein kann, welche zur Erzeugung der bevorzugten Substanzcopolymerisate mit Nützlichkeit für die Erfindung (Komponente B5a)) eingesetzt wird, sind lipophile radikalische Polymerisationsinitiatoren. Obwohl die Polymerisationsreaktion grundsätzlich auf jede dem Fachmann geläufige Weise (beispielsweise durch Strahlung o. ä.) ausgelöst werden kann, ist eine Initiierung mit entsprechenden lipophilen Polymerisationsinitiatoren bevorzugt. Die radikalischen Polymerisationsinitiatoren sind insbesondere deswegen lipophil, damit sie sich in der Mischung der Substanzpolymerisation lösen. Zu einsetzbaren Verbindungen ge-

hören neben den klassischen Azoinitiatoren, wie AIBN bzw. 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, u. a. aliphatische Peroxyverloindungen, wie z. B. tert.-Amylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxyypivalat, tert.-Butylperoxyypivalat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Amylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxy)-butyrate, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylhydroperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Benzoylperoxid und beliebige Mischungen der genannten Verbindungen. Von den vorgenannten Verbindungen ist Laurylperoxid ganz besonders bevorzugt.

In äußerst zweckmäßiger Ausführungsform kennzeichnet sich das bevorzugt einsetzbare Substanzpolymerisat dadurch, daß B5a) ein Copolymerisat ist, welches durch Substanzpolymerisation erhältlich ist von 35 bis 90 Teilen i1), 0 bis 25 Teilen i2), 0 bis 40 Teilen i3), 0,2 bis 5 Teilen ii) und 0,1 bis 2 Teilen iii), wobei i1) + i2) + i3) 100 Teile (wt/wt) ergeben müssen. Zweckmäßig sind besonders Copolymerisate aus 50 bis 80 Teilen i1), 0 bis 20 Teilen i2), 0 bis 40 Teilen i3), 0,2 bis 5 Teilen ii) und 0,1 bis 2 Teilen iii), wobei i1) + i2) + i3) 100 Teile (wt/wt) ergeben müssen.

Schließlich ist es in noch einer weiteren Ausführungsform bevorzugt, wenn als i1) Methylmethacrylat, als i2) n-Butylacrylat, als ii) n-Dodecylmercaptan und als iii) Laurylperoxid verwendet wird.

## Die Gruppe B5b)

Vorzugsweise basieren die einsetzbaren Emulsionspolymerisate auf Methylmethacrylat (MMA). Auf MMA basierende Emulsionspolymerisate sind dabei solche Polymere, die auf dem Wege der Emulsionspolymerisation erhältlich sind, wobei der überwiegende Teil (50 bis 100 Gew.-% der Monomere) der polymerisierbaren Bestandteile eines Emulsionspolymerisationssystem Methylmethacrylat (MMA) ist.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß nützlichen Emulsionspolymerisate Tg's im Bereich von 50 bis etwa 180°C auf. Noch mehr bevorzugt sind Emulsionspolymerisate mit Tg's im Bereich von 70 bis > 120°C. Besonders zweckmäßig erweisen sich Emulsionspolymerisate mit Tg's von > 80°C.

Die Emulsionspolymerisate, die in der vorliegenden Erfindung wirkungsvoll angewendet werden können, werden nach Techniken und Verfahren hergestellt, zu denen die dem Fachmann geläufigen konventionellen Emulsionspolymerisationstechniken gehören.

Grundsätzlich lassen sich in Emulsionspolymerisationsverfahren normalerweise wenig wasserlösliche Monomere einsetzen, es können aber auch wasserlösliche Monomere wie beispielsweise Acrylamidmethacrylsäure oder Hydroxyethylmethacrylat und andere in Emulsion polymerisiert und copolymerisiert werden. Zum Erhalt eines erfindungsgemäß brauchbaren Emulsionspolymerisats können alle dem Fachmann geläufigen Monomeren eingesetzt werden, die sich nach bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren polymerisieren lassen.

Zu den mit Erfolg einsetzbaren Gruppen oder Klassen von Monomeren gehören beispielsweise  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, Alkyl( $C_1$ - $C_{24}$ )ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, ungesättigte Di- oder Polycarbonsäuren sowie deren Ester, Mono-, Di- oder Polyester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäuregemischen von Di- oder Polyolen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, Vinylhalogenide,  $\alpha$ -Olefine, Vinylether, Styrole und/oder Vinylaromaten.

Zu vorteilhaft verwendbaren Vertretern dieser Klassen gehören u. a. Styrol sowie alkylsubstituierte Styrole wie o-, m- und p-Methylstyrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Ethylstyrol und p-tert.-Butylstyrol; Vinylaromaten wie die Vinylnaphthaline; ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren und deren Ester wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, n-Butylacrylsäure, iso-Butylacrylsäure, n-Octylacrylsäure, 2-Ethylhexylacrylsäure, Chlorethylacrylsäure, Methylmethacrylsäure, Ethylmethacrylsäure, n-Butylmethacrylsäure, iso-Butylmethacrylsäure, n-Octylmethacrylsäure, Dodecylmethacrylsäure, Stearylmethacrylsäure und 2-Ethylhexylmethacrylsäure; Derivate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren Ester wie ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Fumarsäureester, 1,4-Butandioldimethacrylat.

Von diesen Vinylmonomeren sind Styrol, o-, m- und p-Methylstyrol, Acrylate, Methacrylate und Vinylacetate bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Acrylate, Methacrylate und/oder Styrol. Von größtem Interesse sind Methacrylate, Ethylacrylate, Methylmethacrylate, Ethylmethacrylate, n-Propylmethacrylate, n-Butylmethacrylate, iso-Propylmethacrylate, sec.-Butylmethacrylate, tert.-Butylmethacrylate und/oder n-Butylacrylate.

Die genannten Monomeren können entweder allein oder in Mischung von zwei oder mehreren miteinander copolymerisiert werden. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die MMA aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen, die 50 oder mehr Gewichtsprozent MMA aufweisen.

Die Natur des zur Durchführung des Emulsionspolymerisationsverfahrens zum Erhalt eines Polymers der Komponente B5b) benötigten Radikalbildners unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Erfindungsgemäß einsetzbar sind vor allem wasserlösliche Radikalbildner, wie Natriumperoxodisulfat, oder auch wasserlösliche Azo-Initiatoren oder wasserlösliche Peroxide und Hydroperoxide als Starter für die Polymerisationsreaktion. Bevorzugte Katalysatoren sind peroxidische Radikalstarter wie Alkalipersulfate oder Ammoniumpersulfate, Perborate,  $H_2O_2$ , organische Hydroperoxide, wie t-Butylhydroperoxid, oder Ester, wie t-Butylperbenzoat.

Diese Radikalbildner werden häufig zusammen mit Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfid, Natriumformaldehydsulfoxylat oder anderen, eingesetzt. Die Kombination von peroxidischen Katalysatoren mit Reduktionsmitteln zu einem Redox-Katalysator wird bevorzugt mit Reduktionsmitteln wie Natriummetabisulfat, wasserlöslichen Thiosulfaten, Sulfiten, tertiären Aminen, wie Triethanolamin, Thioharnstoffen und Salzen mehrwertiger Metalle, wie z. B. Sulfaten von Kobalt, Eisen, Nickel und Kupfer, durchgeführt.

Im Rahmen der Erfindung ganz besonders bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung von auf Emulsionspolymerisaten, insbesondere von auf MMA basierenden Emulsionspolymerisaten, sind Alkali- oder Ammoniumpersulfate.

Bevorzugt sind auch sog. "Kaltstartsysteme". Beim Startverfahren mit solchen Systemen ist ein Erhitzen zum Starten der Polymerisation nicht erforderlich. Beispielsweise kann der Start durch Redoxkatalyse erfolgen, z. B. mit einem System aus Peroxid, Reduktionsmittel und Katalysator. Ein spezielles Beispiel umfaßt:

- Persulfat als Peroxid,
- Rongalit (Natriumformaldehydsulfoxylat) als Reduktionsmittel und

Im allgemeinen wird das Eisensalz dabei nur in katalytischen Mengen (ca. 1% bezogen auf Persulfat) eingesetzt. Als vorteilhaft hat sich zusätzlich der Einsatz von EDTA als Komplexbildner für das Eisen erwiesen. Nähere Angaben zum "Kaltstartverfahren" kann man folgenden Literaturstellen entnehmen, auf die zum Zwecke der Offenbarung Bezug genommen wird:

B.P. Crematy; J. Polymer Sci., A-1, 7 (11), 3260 (1969);  
J.W. Goodwin et al.; Coll. Polym. Sci., 257, 1 (1979);  
I.W. Fordham et al.; J. Am. Chem. Soc., 73, 4855 (1951).

Um die Polymerisationswärme beim Emulsionspolymerisationsverfahren zu kontrollieren, bedient man sich häufig verschiedener Zulaufverfahren, wie dem Emulsionszulauf, dem Monomerzulauf, getrenntem Zulauf von Monomer und anderen Hilfsstoffen, wie Emulgatoren u. ä.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Emulsionshomo- oder copolymerisate sind auch im Batchverfahren und Saatlatexverfahren erhältlich. Diese besonderen Techniken werden u. a. dazu verwendet, um die freiwerdende Polymerisationswärme besser kontrollieren zu können, aber auch um z. B. die Teilchengröße der Dispersionsteilchen einzustellen.

Zur Herstellung der im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Emulsionspolymerisate werden auch Emulgatoren und Dispergatoren benötigt. Hierbei sind kationische, anionische, amphotere und nicht ionische Verbindungen gebräuchlich. Besonders bevorzugt sind anionische Dispergierhilfsmittel. Als Beispiele für anionische Dispergierhilfsmittel sind Produkte wie Alkalisalze von längerketigen Fettsäuren, Alkylsulfate wie Natriumlaurylsulfat, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate wie Natrium- oder Kaliumisopropylbenzolsulfonat, Alkalisalze der Sulfobbernsteinsäure wie Natriumoctylsulfonsuccinat, Natrium-N-methyl-N-palmitoyllaurat oder andere wie Alkalisalze von Alkylarylpolylethoxyethanol-sulfate oder -sulfonate mit z. B. 1-5 Oxoethyleinheiten zu nennen.

Geeignete kationische Dispergierhilfsmittel sind z. B. Laurylpyridiniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumacetat oder höhere Alkyldimethylammoniumchloride mit Alkyl = C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>.

Geeignete neutrale Dispergierhilfsmittel sind z. B. Alkylphenoxypolyethoxyethanol mit einer Alkylkettenlänge von C<sub>7</sub> bis C<sub>18</sub> und mit 4-50 Oxoethyleinheiten, z. B. Heptylphenoxypolyethoxyethanol; Polyethoxyethanolverbindungen von methylenverbrückten Alkylphenolen, schwefelhaltige Verbindungen, die z. B. durch Kondensation von 4-50 Ethylenoxideinheiten mit höheren Alkylmercaptanen erhalten werden; Polyetherpolyole von höheren Alkylcarbonsäuren, analog Ethylenoxid-Kondensate höhere Fettalkohole, Polyetherpolyolderivate von veretherten oder veresterten Polyhydroxyverbindungen mit einer hydrophoben Alkylkette, so z. B. Sorbitolmonostearat mit 4-50 Oxoethyleinheiten oder Oxopropyleneinheiten.

Eine Kombination von anionischen und neutralen Emulgatoren ist möglich.

Die Emulsionspolymerisation kann bei Temperaturen von 0-100°C ablaufen, bevorzugt jedoch bei 30-90°C. Man kann mit oder ohne Druck polymerisieren.

Am einfachsten werden die Emulsionscopolymerisate durch Reaktion der wäßrigen Suspension oder Emulsion der Mischung der zu copolymerisierenden Monomere und der Katalysatoren unter intensiver Durchmischung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur hergestellt. Es können aber auch andere Emulsionspolymerisationsverfahren, die mit kontinuierlichem Zulauf von Monomerpreemulsion(en) und Katalysatorlösung arbeiten, eingesetzt werden. Die benötigte Katalysatormenge liegt in der Regel zwischen 0,01 und 3% Peroxid und die gleiche oder eine geringere Menge des Reduktionskatalysators, bezogen auf den Gehalt an Monomeren in der Suspension oder Emulsion. Die erhaltenen Copolymeren können in einer Konzentration von 5-60% in der wäßrigen Phase dispergiert oder emulgiert werden, in der Regel liegt der Gehalt zwischen 30 und 50%. Bei Bedarf können auch Charge-Transfer-Reagentien zugesetzt werden. Weitere Hilfsstoffe wie Natriumhydroxid, Puffer, rheologische Additive, Stabilisatoren sind möglich und werden vom Fachmann je nach gewünschtem Effekt eingesetzt. Je nach gewünschter Eigenschaft der Dispersion oder der zu isolierenden Feststoffe werden die oben beschriebenen Rohstoffe miteinander kombiniert und nach einem der oben erwähnten Verfahren oder Kombinationen derselben auspolymerisiert.

Die erhaltene Dispersionen oder Emulsionen können zur Weiterverarbeitung mit Verdickungsmitteln, Verlaufshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, Entschäumer, Verarbeitungshilfsmitteln, Antioxidantien u. a. versetzt werden.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reagentien ist in den angesprochenen Verfahren relativ unkritisch. Man kann alle Monomeren entweder vermischen und kontinuierlich in die Reaktionslösung unter starkem Rühren einleiten, oder man kann einzelne Monomere getrennt der Reaktionslösung während der Reaktion zudosieren und dabei gleichzeitig die zur Polymerisation notwendigen peroxidischen und/oder Redoxkatalysatoren in einer gewünschten Konzentration, bevorzugt von 0,01 bis 3%, bezogen auf die Monomerkonzentration, zugeben oder es können alle Komponenten zu der wäßrigen Phase gegeben werden und die Reaktion wird im Eintopfverfahren durchgeführt.

Noch mehr Einzelheiten zur Emulsionspolymerisation sind z. B. Houben Weyl, Bd. 20, Teil 1, S. 218-313 (1987) entnehmbar. Hierauf wird zum Zwecke der Offenbarung Bezug genommen.

Ein bevorzugtes Emulsionscopolymerisat ist ein MMA/n-Butylacrylat-Emulsionscopolymerisat, welches z. B. auf folgende Weise erhältlich ist:

Es wird eine Präemulsion hergestellt aus:

VE-Wasser	822,9 g	
Ammoniumperoxodisulfat	1,92 g	
5 Methylmethacrylat (MMA)	300,0 g	(50,00 %)
n-Butylacrylat (n-BA)	300,0 g	(50,00 %)
t-Dodecylmercaptan	0,36 g	
10 Natriumdioctylsulfosuccinat	9,0 g	

In einem Laborreaktor werden 500 g VE-Wasser und 3,0 g Natriumdioctylsulfosuccinat vorgelegt und bei 200 U/min Rührgeschwindigkeit auf  $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Kurz vor Dosierung der Präemulsion werden 0,042 g Ammonperoxodisulfat und 0,024 g Natriumhydrogensulfid zugegeben und die Präemulsion über 4 h bei  $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  zudosiert. Nach 30 min Nachreaktionszeit werden zur Nachkatalyse nochmals 0,042 g Ammoniumperoxodisulfat und 0,024 g Natriumhydrogensulfid, gelöst in 60 ml Wasser, zugegeben. Nach weiteren 30 min wird über einen  $1.25\text{ }\mu\text{m}$ -Filter filtriert.

Die Viskositätszahlen der erfindungsgemäß nützlichen Emulsionspolymerisate liegen bevorzugt bei  $\text{VZ} > 50$ , vorzugsweise  $50 < \text{VZ} < 100$ .

Wie erwähnt liegen die Molekulargewichte  $M_w$  bevorzugt bei 50 000 bis 150 000.

Die Partikelgröße der Homo- und Copolymerisate ist bevorzugt im Bereich von 20 bis  $2000\text{ }\mu\text{m}$  (für die Sekundärteilchen = Pulver) und im Bereich von 10 bis  $2000\text{ nm}$ , vorzugsweise zwischen 50 und  $2000\text{ nm}$  für Primärteilchen.

Bevorzugt sind auch Copolymerisate mit höherem Anteil an MMA entsprechend der zuvorgemachten Angaben zur Glasübergangstemperatur.

#### Die Komponente C)

Die Komponente C) des erfindungsgemäßen Klebstoffs umfaßt phosphorhaltige Verbindungen. Diese Komponente ist essentiell und dient zur Verbesserung der Haftung.

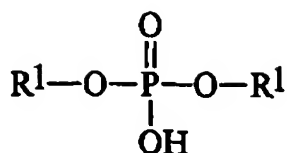
Zu phosphorhaltigen Verbindungen, die im Rahmen der Erfindung als Additive mit besonderem Erfolg eingesetzt werden können, zählen, neben anderen Verbindungen, Derivate der Phosphinsäure, Derivate der Phosphonsäure und Derivate der Phosphorsäure, welche wenigstens eine -POH Gruppe haben sowie wenigstens einen organischen Rest, der durch das Vorhandensein wenigstens einer olefinisch ungesättigten Gruppe ausgezeichnet ist, wobei diese vorzugsweise terminal angeordnet ist. Insbesondere gehorchen solche olefinisch ungesättigten Organophosphorverbindungen der allgemeinen Formel (C.I)



worin jedes R unabhängig voneinander gleich oder verschieden einen divalenten organischen Rest bedeutet, der mit dem Phosphor-Atom direkt über eine Kohlenstoff-Phosphor-Bindung verbunden ist, wobei der divalente organische Rest ein divalenter unsubstituierter organischer Rest oder ein divalenter substituierter organischer Rest ist, welcher wenigstens einfach mit Halogen, Hydroxyl, Amino, Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und/oder Arylrest substituiert ist; wenigstens ein X für  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  steht und das andere X eine funktionelle Gruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus den Gliedern Wasserstoff, Hydroxyl, Amino,  $\text{SR}'$ -Gruppen, wobei R' ein organischer Rest ist, Halogen und  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  besteht; der allgemeinen Formel (C.II)



worin R, der Definition bei Formel (C. I) entspricht,  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder  $\text{R}^2-\text{X}$  ist, wobei  $\text{R}^2$  ein divalenter organischer Rest ist, welcher über eine Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung direkt an den Sauerstoff-Rest gebunden ist, wobei der divalente organische Rest ein unsubstituierter divalenter organischer Rest oder ein substituierter divalenter organischer Rest ist, der wenigstens eine substituierende Gruppe aus der Klasse von Substituenten aufweist, welche aus Halogen, Hydroxyl, Amino, Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und Arylresten, die wenigstens einen Rest haben, welcher wenigstens einen aromatischen Kern enthält, besteht; und worin X der Definition bei Formel (C.I) entspricht, mit der Maßgabe, daß wenigstens ein X-Rest  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  sein muß; der allgemeinen Formel (C. III)

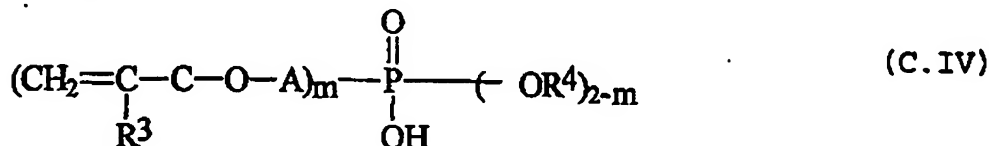


(C. III)

5

worin  $\text{R}^1$  die bei Formel (C.I) angegebene Bedeutung besitzt, mit der Bedingung, daß wenigstens eine  $\text{R}^1$ -Gruppe wenigstens einen  $\text{CH}_2 = \text{C} < \text{Rest}$  enthält.

Von besonderem Interesse als Zusatz zu den erfindungsgemäßen Klebstoffen ist die Gruppe der phosphorhaltigen Verbindungen der Formel (C.IV)



(C. IV)

15

worin  $\text{R}^3$  Wasserstoff, Halogen, Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen oder  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  ist;  $\text{R}^4$  Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, oder eine Haloalkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen ist; A entweder  $-\text{R}^5\text{O}-$  oder  $(\text{R}^6\text{O})_n$  ist, worin  $\text{R}^5$  eine aliphatische oder cycloaliphatische Alkylengruppe mit eins bis neun, vorzugsweise zwei bis sechs, Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^6$  eine Alkylengruppe mit eins bis sieben, vorzugsweise zwei bis vier Kohlenstoffatomen ist, n eine ganze Zahl von zwei bis zehn und m eins oder zwei, vorzugsweise eins, ist.

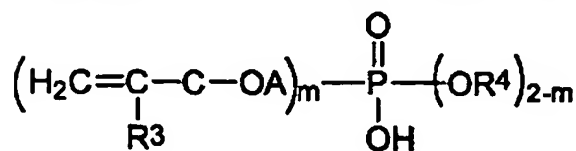
Bei den verschiedenen Formeln (C.I) bis (C.IV) können die zweiwertigen organischen Radikale R und  $\text{R}^2$  eine Verbindungsstruktur besitzen, d. h. das Radikal kann wenigstens eine oder eine Reihe von mindestens zwei unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffgruppen (m) aufweisen, welche die Reihen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NHCOO}-$  enthalten oder durch diese Gruppen voneinander getrennt sind, und die Gruppierung  $(\text{R}^7\text{O})_p$ , worin  $\text{R}^7$  eine von zwei bis sieben, vorzugsweise von zwei bis vier Kohlenstoffatome enthaltende Alkylengruppe ist und p eine ganze Zahl von zwei bis zehn bedeutet. Vorzugsweise ist das divalente Radikal ein Alkylradikal mit einer geraden Kette oder einem Ring von eins bis 22, vorzugsweise eins bis neun Kohlenstoffatomen in irgendeiner sich nicht wiederholenden Einheit. Es ist darauf hinzuweisen, daß zweiwertige Radikale mit einer Verbindungsstruktur zwei oder mehr solcher geraden Ketten oder Ringe besitzen. Die zweiwertigen Radikale können gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein, und sie können bei Verbindungsstrukturen Mischungen daraus einschließen und besitzen allgemein von eins bis etwa 22 Kohlenstoffatome in jeder Kette oder jedem Ring von Kohlenstoffatomen.

Bei den verschiedenen Formeln (C.I) bis (C.III) schließen repräsentative X-R- und X- $\text{R}^2$ -Radikale – ohne Begrenzung hierauf – niedere Alkenyl-, Cyclohexenyl-, Hydroxyniederalkenyl-, Halogen-niederalkenyl-, Carboxyniederalkenyl-, Niederalkyl-, Amino-niederalkyl-, Hydroxyniederalkyl-, Mercapto-niederalkyl-, Alkoxy-niederalkyl-, Halogen-niederalkyl-, Diphosphonmethylamino-niederalkyl-, Phenylhydroxy-phosphonmethyl-, Aminophenylhydroxyphosphonmethyl-, Halogenphenyl-hydroxyphosphonmethyl-, Phenylaminophosphonmethyl-, Halogenphenylaminophosphonmethyl-, Hydroxyphosphonmethyl-, Niederalkylhydroxyphosphonmethyl-, Halogen-niederalkylhydroxyphosphonmethyl- und Aminoniederalkylhydroxyphosphonmethyl-Radikale ein; die Beziehung "nieder" bezieht sich auf eine Gruppe mit eins bis acht, vorzugsweise eins bis vier, Kohlenstoffatomen.

Phosphorhaltige Verbindungen mit Vinylgruppen sind gegenüber solchen Verbindungen mit Allylgruppen bevorzugt, wobei Monoester von Phosphinsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure, die als ungesättigte Gruppe eine Vinyl- oder Allylgruppe, insbesondere Vinylgruppe, aufweisen, bevorzugt sind. Repräsentative phosphorhaltige Verbindungen schließen – ohne Beschränkung hierauf – Metaphosphorsäure, 2-Methacryloyloxyethylphosphat, bis-(2-Methacryloyloxyethyl)-phosphat, 2-Acryloyloxyethyl-phosphat, bis-(2-Acryloyloxyethyl)-phosphat, Methyl-(2-methacryloyloxy)-phosphat, Ethylmethacryloyloxyethylphosphat, Methylacryloyloxyethylphosphat, Ethylacryloyloxyethylphosphat, Verbindungen nach Formel (C.IV), bei denen  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}^4$  ein Propyl-, Isobutyl-, Ethylhexyl-, Halogenpropyl-, Halogenisobutyl- oder Halogenethylhexyl-Radikal ist, Vinylphosphonsäure, Cyclohexen-3-phosphonsäure, alpha-Hydroxybuten-2-phosphonsäure, 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-1-methyl-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris-(methylenphosphonsäure), gamma-Aminopropylphosphonsäure, gamma-Glycidoxypropylphosphonsäure, Phosphorsäure-mono-2-aminoethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphinsäure, beta-Methacryloyloxyethylphosphinsäure, Diallylphosphinsäure, bis-(beta-Methacryloyloxyethyl)-phosphinsäure und Allylmethacryloyloxyethyl-phosphinsäure ein.

Bevorzugte phosphorhaltige Verbindungen sind HEMA-Phosphat und HMCP-Phosphat, wobei HEMA für Hydroxyethylmethacrylat steht und HMCP-Phosphat erhältlich ist in einer zweistufigen Umsetzung. Ausgehend von HEMA wird dieses in der ersten Stufe mit Caprolacton umgeestert. Das Caprolactonmodifizierte HEMA wird dann in einer zweiten Stufe mit Diphosphorpentoxid zum HMCP-Phosphat umgesetzt.

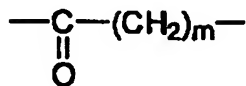
Die allgemeine Formel für HMCP-Phosphat lautet:



65



wobei A, ein oder n Strukturelemente der Formel



ist; mit  $m =$  eine ganze Zahl zwischen 2 und 10, bevorzugt  $m = 4, 5$  oder 6 und  $n$  0 bis zu 5 sein kann.

Denkbar sind auch substituierte Verbindungen mit



mit beliebigen Resten  $R^x, R^y$ , wobei jedes Element  $R^x, R^y$  unabhängig voneinander variiert werden kann und jedes Element  $(CR^xR^y)$  vom benachbarten Element verschieden sein kann.

Die Menge der Komponenten C) ist kritisch. Da der erfindungsgemäße Klebstoff transparent sein soll, darf die eingesetzte Menge eine bestimmte Obergrenze nicht überschreiten. Diese Menge ist von der gewählten phosphorhaltigen Verbindung abhängig und kann vom Fachmann mit wenigen Routineversuchen bestimmt werden. Die in den Beispielen angegebenen Werte können hierbei zur Orientierung dienen.

Im allgemeinen liegt die zugegebene Menge im Bereich von 0,01 bis 0,30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Komponenten A) und B), vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,1 Gewichtsteilen.

#### Die Komponente D)

Die Komponente D) ist eine essentielle Komponente der erfindungsgemäßen Klebstoffkomposition. Insbesondere handelt es sich im Rahmen der Erfindung um ein System, das zur Bildung von Radikalen in der Lage ist.

Wenn die Polymerisation der Komponenten A) beispielsweise durch Mikrowellen initiiert wird, wie dies u. a. in EP-A-0 591 879 beschrieben ist, kann die Verwendung von Radikalbildnern genügen. Zu den Radikalbildnern gehören unter anderem Peroxyverbindungen, wie beispielsweise Perester, Percarbonate, Peroxyanhydride, Ketonhydroperoxide oder Hydroperoxide, sowie 3-Azoverbindungen. Radikalbildner sind somit beispielsweise tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, 2,2-Bis(tert.-Butylperoxy)butan, tert.-Amylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, Diisopropylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Bis(4-tert.-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Cumolhydroperoxid, 1,4-Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, Dicyclohexylperoxid, Dilauroylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dibenzoylperoxid, Methylethylketon, sowie Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), 1,1'-Azobis-(cyclohexan-1-nitril), Azobis-(isobutanol), Azobis-(isobutylacetat), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamid), 2,2'-Azobis-(2-methylbutan) oder 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)propan].

Die Menge der Radikalbildner kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugt kommen beispielsweise Mengen im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponenten A) und B) zum Einsatz.

Wenn das erfindungsgemäße Klebstoffsystem bei Raumtemperatur härten soll, werden reaktionsfähige Redoxkoppelkatalysatorsysteme verwendet, die wenigstens ein Oxidationsmittel und wenigstens ein Reduktionsmittel enthalten, die bei Zimmertemperatur miteinander unter Bildung von freien, bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen zur Einleitung von additiven Polymerisationsreaktionen wirksamen Radikalen miteinander reagieren können. Im wesentlichen können alle bekannten miteinander so reagierenden Oxidations- und Reduktionsmittel bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzt werden.

zu den Oxidationsmitteln gehören unter anderem die zuvor erwähnten Peroxide, organische Salze von Übergangsmetallen wie Kobaltnaphthenat, und ein labiles Chloratom enthaltende Verbindungen, wie Sulfonylchlorid. Es können ebenfalls Mischungen von Oxidationsmitteln eingesetzt werden.

Repräsentative Reduktionsmittel schließen – ohne Beschränkung hierauf – Sulfinsäuren, Azoverbindungen wie Azoisobuttersäure-dinitril, alpha-Aminosulfone wie bis-(Tolylsulfonmethyl)-amin, bis-(Tolylsulfonmethyl)-ethylamin und bis-(Tolylsulfonmethyl)-benzylamin, tertiäre Amine wie Diisopropyl-p-toluidin, Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluidin und DIPPT = Diisopropylol-p-toluidin z. B. in Kombination mit Dibenzoylperoxid sowie Aminaldehydkondensationsprodukte, wie z. B. die Kondensationsprodukte von aliphatischen Aldehyden wie Butylaldehyd mit primären Aminen wie Anilin oder Butylamin ein. Diese Reduktionsmittel können auch als Mischung eingesetzt werden.

Die Verwendung von bekannten Beschleunigern oder Promotoren kann Vorteile bringen.

Besonders bevorzugte, – weil wirksame und im allgemeinen leicht verfügbare – Redoxkoppelkatalysatorsysteme ergeben sich bei Kombination von DEPT = Dihydroxyethyl-p-toluidin und Dibenzoylperoxid.

Die Redoxkatalysatorsysteme werden bevorzugt so mit den anderen Komponenten des Klebstoffs vorgemischt, daß die Härtung erst nach Vermischung aller Komponenten einsetzt.

Für den Fall, daß ein A/B-System eingesetzt werden soll, werden Oxidations- und Reduktionsmittel in das A-System bzw. B-System oder umgekehrt eines A/B-Klebstoffes eingearbeitet. Je nach Reaktivität des Redoxkoppelkatalysatorsystems sind dem Fachmann abweichende Vorgehensweisen geläufig.

Wie bereits oben angesprochen sind die Mengen der Komponente D), welche in das erfindungsgemäße Klebstoffsystem gemischt werden in weiten Grenzen variabel. Die Menge wird im Rahmen der Erfindung so gewählt, daß der erfindungsgemäße Klebstoff eine Topfzeit im Bereich von einigen Sekunden bis zu Stunden hat, bezogen auf normale Härtingsbedingungen von Temperatur und Feuchtigkeit. Vorzugsweise ist die Menge des Redoxkatalysatorsystems so groß, daß die Topfzeit zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden liegt. Vorzugsweise werden das oder die Reduktionsmittel in Mengen im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 10, bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Summe der Komponenten A) und B) eingesetzt.

## Die Komponente E)

Die Komponente E) ist optional. Hierzu gehören eine Vielzahl von in Klebstoffen üblichen Additiven. Beispielsweise seien nur genannt:

Abbindemittel, Antistatika, Antioxidantien, Beschleuniger, Biostabilisatoren, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Gleitmittel, Haftvermittler, Härter, Initiatoren, Inhibitoren, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, organische Phosphite, Verwitterungsschutzmittel, Wachse und Weichmacher.

Diese optionellen Additive können in wechselnden Mengen im erfindungsgemäßen Klebstoff enthalten sein. Einige Additive sind im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt, wie beispielsweise die Zusatzstoffe der Gruppen E1) bis E5).

## Die Gruppe E1)

Zusätze von besonderem Interesse sind unter anderem auch Wachse oder Paraffine.

Methacrylatklebstoffe neigen bei der Aushärtung zur Luftinhibierung. Dies führt dazu, daß die oberen Klebstoffschichten, die mit Luft in Kontakt treten können, in erhöhtem Maße klebrig bleiben und nicht fest werden, wie der Rest der Klebstoffmasse. Diese Eigenschaften verschlechtern nicht die Klebwirkung, sind aber aus Sicht der Verarbeiter unerwünscht. Zur Verhinderung bzw. Verbesserung dieses Verhaltens können daher dem Klebstoff Paraffine und/oder Wachse zugesetzt werden, die sich in ihrer Konzentration bevorzugt nahe der Löslichkeitsgrenze befinden. Bei fortschreitender Polymerisation wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, es bildet sich ein feiner Paraffinfilm auf der Oberfläche, welcher eine Luftinhibierung der oberen Harzschichten wirksam verhindert und so zu einer trockenen Klebstoffoberfläche führt. Durch das Verdampfen von Monomeren an der Oberfläche wird die Paraffinkonzentration ebenfalls erhöht und die Löslichkeitsgrenze überschritten, so daß ein Paraffinfilm entsteht.

Oder mit anderen Worten, bei Wachsen und Paraffinen handelt es sich im allgemeinen um unpolare Substanzen, die sich im flüssigen, unausgehärteten Klebstoff lösen. Mit zunehmender Vernetzung während der Polymerisation nimmt ihre Verträglichkeit mit dem Klebstoff ab, so daß sie eine zweite Phase bilden und an die Oberfläche der Klebfuge migrieren können. Sie sind dann in der Lage, einen geschlossenen Film an der Fugenoberfläche zu bilden, und können den Klebstoff gegenüber dem Luftsauerstoff absperrn. Durch diesen Ausschuß des Sauerstoffs wird die Auspolymerisation des Klebstoffs an seiner Oberfläche unterstützt. Insbesondere verringert der Zusatz von Wachsen und/oder Paraffinen somit die Klebrigkeit der Oberfläche der Klebfuge, da somit der Inhibitorwirkung von Sauerstoff entgegengewirkt werden kann.

Prinzipiell sind, alle Substanzen geeignet, die das oben beschriebene Verhalten einer homogenen Oberflächenschichtbildung bei Unterschreitung der Löslichkeitsgrenzen zeigen.

Zu geeigneten Wachsen gehören unter anderem Paraffin, mikrokristallines Wachs, Carnauba-Wachs, Bienenwachs, Lanolin, Walfischtran, Polyolefinwachse, Ceresin, Candelilla-Wachs und dergleichen.

Als besonders geeignet haben sich aber Paraffine erwiesen. Diese bestehen überwiegend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1}$  mit  $n = 10-70$  und einem Anteil an iso- und Cycloalkanen/-paraffinen von 0 bis 60%. Diese aus den Vakuumdestillationsschnitten leichter und mittlerer Schmieröle erhaltenen Wachse besitzen den Vorteil, daß sie unter den in Methacrylatklebstoffen vorherrschenden Bedingungen extrem unreaktiv sind. Sie sind unlöslich in Wasser und kaum löslich in niedermolekularen aliphatischen Alkoholen und Ethern. Sie sind besser löslich in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen, Testbenzin, Benzol, Toluol, Xylol und höheren Aromaten. Die Löslichkeit nimmt mit höherem Schmelzpunkt, d. h. mit zunehmender Molmasse des Wachses ab. Die Erweichungspunkte der makrokristallinen Paraffine liegen zwischen 35 und 72. Die marktüblichen Produkte zeigen Viskositäten bei 100°C zwischen 2 und 10 mm<sup>2</sup>/s.

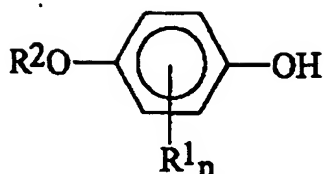
Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Methacrylatklebstoffen, insbesondere vom A/B-Typ haben sich unter anderem vollständig raffinierte und entölt Wachse erwiesen. Der Ölgehalt dieser Typen liegt maximal bei 2,5%. Besonderer Vorzug wird Produkten mit einem Erweichungspunkt zwischen 40 und 60°C und einer Viskosität bei 100°C von 2,0 bis 5,5 mm<sup>2</sup>/s gegeben. Von diesen Produkten werden üblicherweise 0,1 bis max. 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gesamt Rezeptur eingesetzt.

Die Wachse und/oder Paraffine können in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), zugesetzt werden. Überschreitet die zugesetzte Menge an Wachs und/oder Paraffin eine Menge von 5 Gew.-% deutlich, so kann dies einen nachteiligen Einfluß auf die Festigkeit der Klebung haben.

## Die Gruppe E2)

Eine weitere Gruppe von besonderen Zusätzen ist die Gruppe der Inhibitoren E2).

Der polymerisierbaren Klebstoffmischung werden zum Schutz vor unerwünschter, vorzeitiger Aushärtung Inhibitoren zugesetzt. Diese wirken als Radikalkettenabbruchreagenzien zum Abfangen der üblicherweise vorhandenen Radikale und erhöhen die Lagerfähigkeit der Klebstoffzubereitungen erheblich. Bei gewollt durch Zugabe organischer Peroxide initiiert Aushärtung besitzen die zugefügten Inhibitoren jedoch den Vorteil, schnell überfahrbare zu sein. Eingesetzt werden hauptsächlich 1,4-Dihydroxybenzole. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (E2.I) wiedergeben



(E2.I)

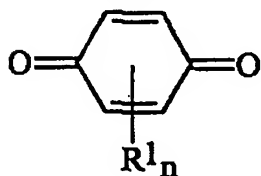
worin

R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br;

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist; und

R<sup>2</sup> Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (E2.II) beschreiben



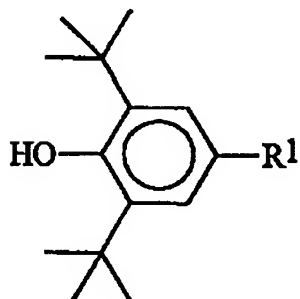
(E2.II)

worin

R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen, Aryl oder Hydroxy bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und

n eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise ein; a oder zwei ist.

Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (E2.III) eingesetzt

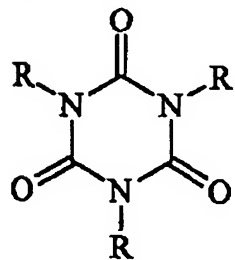


(E2.III)

worin

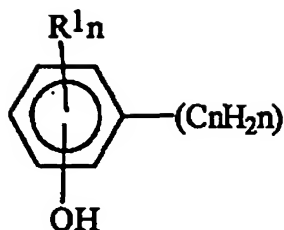
R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propionsäureester mit 1 bis 4-wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (E2.IV) dar



(E2.IV)

mit R = Verbindung der Formel (E2.V)



(E2.V)

worin

$R^1 = C_nH_{2n+1}$

mit  $n = 1$  oder  $2$  ist.

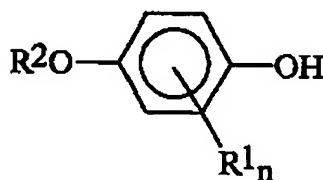
Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Ditert. butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert. butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxoperopoxymethyl]1,3-propandylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris(3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion oder tert. Butyl-3,5-dihydroxybenzol eingesetzt.

Bezogen auf das Gewicht der Gesamt Rezeptur des Klebstoffes beträgt der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im allgemeinen 0,0005–1,3% (wt/wt).

#### Die Gruppe E4)

Von besonderem Interesse unter den möglichen Additiven ist auch die Gruppe der Antioxidantien und Wärmestabilisatoren E4).

Diese Verbindungen sind dem Fachmann an sich geläufig. Beispielhaft für eine Vielzahl in Frage kommender Zusätze seien genannt: Irganox 1330 (1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert. Butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Vulkanox BHT (2,6-Ditert.butyl-4-methylphenol), 4-tert-Butylbrenzcatechin, Verbindungen der allgemeinen Formel E4.I)



(E4.I)

worin  $n$  eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4 ist,  $R^1$  einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Fluor oder Brom, bedeutet, und  $R^2$  Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte, linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist, Irganox 1010 (3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-Methyl-6-tert-butyl)phenol), Irganox 1035 (2,2'-Thiodiethylbis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Topanol O, Cyanox 1790 (Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion), Irganox 1098 und dergleichen.

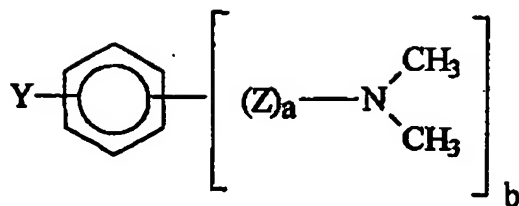
#### Die Gruppe E5)

Von besonderem Interesse unter den möglichen Additiven ist auch die Gruppe der Beschleuniger E5).

Da die Hinzufügung von gewissen Additiven zum erfindungsgemäßen Klebstoff, wie beispielsweise von phosphorhaltigen Verbindungen zu den polymerisierbaren Acrylklebstoffgemischen, eine verzögernde Wirkung mit sich bringen kann, kann optionell der Zusatz von beschleunigend wirkenden Verbindungen vorgenommen werden. Die zugesetzte Menge an beschleunigender Verbindung kann dabei direkt proportional der Menge an verzögernd wirkender Verbindung sein, im allgemeinen können Mengen im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts der Komponenten A) und B) eingesetzt werden.

Im allgemeinen können zu bevorzugten Beschleunigern Aminbeschleuniger gezählt werden. Neben anderen sind Dimethylanilin (n-DMA), Diethylanilin (DEA), Dimethylaminomethylphenol (DMP10), 2-,4-,6- Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol (DMP30, Ancamine K54, Actiron NX3), Dimethyl-p-toluidin (DMPT), N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin (DEPT) und Dihydroxypropyl-p-toluidin bevorzugt.

Eine bevorzugte Sorte von Beschleunigern entspricht tertiären Aminen der allgemeinen Formel (E5.I)



(E5. I)

wobei Z eine Methylengruppe, Y Wasserstoff, eine Hydroxy-, eine Amino-, eine Halogen-, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, a = 0 oder 1 und b = 1 oder 2 bedeuten.

Besonders bevorzugte Amine zur Beschleunigung des Aushärtungsvorgangs bei Zusatz von ungesättigten organischen Phosphorverbindungen als Zusatz zu erfindungsgemäßen Klebstoffgemischen sind Dihydroxyethyl-p-toluidin und Dihydroxyisopropyl-p-toluidin.

Letztlich schließt die Erfindung auch die Verwendung des hierin beschriebenen Klebstoffs zur Verklebung von Kunststoffen oder Metallen mit ein, insbesondere die Verklebung von Kunststoffen mit Metallen.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert.

#### Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiel 1

Die in den Tabellen (Vergleichsbeispiel 1 und Beispiele 1 bis 6) angegebenen Mengen an PMMA-Sirup werden mit 90 Gew.-% der MMA-Menge vorgelegt. Anschließend werden die angegebenen Mengen an Phenylpolydimethylsiloxan (PDMS), Mercaptanregler (GDMA) und 5 Gew.-% der MMA-Menge gemischt und danach in die Mischung aus PMMA-Sirup und MMA eingeführt. Die in den Tabellen angegebenen Mengen an UV-Absorber, Diisopropylol-p-toluidin (Feststoff) und die verbliebenen 5 Gew.-% der angegebenen MMA-Menge werden zusammengegeben und im Wasserbad gelöst. Diese Lösung wird zur zuvorbeschriebene Mischung gegeben. Anschließend wird gerührt, bis die Zusammensetzung homogen ist. Gegebenenfalls werden die in den Tabellen (Beispiele 1 bis 6) angegebenen Mengen an HEMA- bzw. HMCP-Phosphat zugegeben und gerührt.

Danach werden 20 g dieser Mischungen mit 0,6 g Agovit-Härterflüssigkeit in einem PU-Schälchen eingewogen und 30 Sekunden vermengt. Agovit-Härterflüssigkeit ist ein Handelsprodukt der Firma Agomer. Agovit-Härterflüssigkeit enthält die Komponente D gemäß dieser Anmeldung. Insbesondere ist dies Benzoylperoxid, gelöst in einer Weichmachermischung. Danach werden sofort die nachfolgend beschriebenen Messungen durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

MMA  $\triangleq$  Methylmethacrylat

GDMA  $\triangleq$  Glycoldimercaptoacetat

PMMA-Sirup  $\triangleq$  PMMA-Sirup mit 35 - 40 % Feststoffgehalt

PDMS  $\triangleq$  Polydimethylsiloxan

UV-Absorber  $\triangleq$  Benzophenon-UV-Absorber

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HEMA-Phosphat	0,05
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

## HEMA-Phosphat (100 %)

△ Umsetzungsprodukt aus  
 183 kg Hydroxyethylmethacrylat und  
 100 kg  $P_2O_5$  in 3,5 kg VE-Wasser  
 bei Raumtemperatur; 100 % bedeutet ohne  
 Lösungsmittel



Beispiel 2)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HEMA-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 3)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HEMA-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HMCP-Phosphat	0,05
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

HMCP-Phosphat (100 %)

△ Umsetzungsprodukt aus 31 kg HMCP und 900 kg  $P_2O_5$  bei Raumtemperatur; 100 % bedeutet ohne Lösungsmittel

HMCP

△ Umsetzungsprodukt aus HEMA und  $\epsilon$ -Caprolacton durch Umesterung

Beispiel 5)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HMCP-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 6)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	9,10
A)	GDMA	0,25
B)	PMMA-Sirup	89,90
C)	HMCP-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiele 7 bis 12 und Vergleichsbeispiel 2

Die in den Tabellen (Vergleichsbeispiel 2 und Beispiele 7 bis 12) angegebenen Mengen an PMMA-Sirup werden mit 90 Gew.-% der MMA-Menge vorgelegt. Anschließend werden nacheinander die in den Tabellen angegebenen Mengen an TEDMA und Zitronensäureweichmacher eingerührt. Daraufhin werden die angegebenen Mengen an PDMS, GDMA und 5 Gew.-% der MMA-Menge gemischt und danach in die Mischung aus PMMA-Sirup, MMA, TEDMA und Zitronensäureweichmacher eingerührt. Die in den Tabellen angegebenen Mengen an UV-Absorber, Diisopropylol-p-toluidin (Feststoff) und die verbliebenen 5 Gew.-% der angegebenen MMA-Menge werden zusammengegeben und im Wasserbad gelöst. Diese Lösung wird zur zuvorbeschriebene Mischung gegeben. Anschließend wird gerührt, bis die Zusammensetzung homogen ist. Gegebenenfalls werden sodann die in den Tabellen (Beispiele 7 bis 12) angegebenen Mengen an HEMA- bzw. HMCP-Phosphat zugegeben, wobei wiederum gerührt wird.

Danach werden 20 g dieser Mischungen mit 0,6 g Agovit-Härterflüssigkeit in einem PU-Schälchen eingewogen und

30 Sekunden vermengt. Anschließend werden sofort die nachfolgend beschriebenen Messungen durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2)

5		Bestandteil	Gewichtsteile
	A)	MMA	18,81
10	A)	GDMA	0,25
	A)	TEDMA	4,13
15	B)	PMMA-Sirup	67,77
	E.1)	PDMS	0,41
20	E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
	E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
25	E)	UV-Absorber	0,08

Beispiel 7)

30		Bestandteil	Gewichtsteile
	A)	MMA	18,81
35	A)	GDMA	0,25
	A)	TEDMA	4,13
40	B)	PMMA-Sirup	67,77
	C)	HEMA-Phosphat	0,05
45	E.1)	PDMS	0,41
	E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
50	E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
	E)	UV-Absorber	0,08

55

60

65

Beispiel 8)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	18,81
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	4,13
B)	PMMA-Sirup	67,77
C)	HEMA-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,41
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
E)	UV-Absorber	0,08

Beispiel 9)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	18,81
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	4,13
B)	PMMA-Sirup	67,77
C)	HEMA-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,41
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
E)	UV-Absorber	0,08

Beispiel 10)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	18,81
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	4,13
B)	PMMA-Sirup	67,77
C)	HMCP-Phosphat	0,05
E.1)	PDMS	0,41
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
E)	UV-Absorber	0,08

Beispiel 11)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	18,81
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	4,13
B)	PMMA-Sirup	67,77
C)	HMCP-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,41
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
E)	UV-Absorber	0,08

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	18,81
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	4,13
B)	PMMA-Sirup	67,77
C)	HMCP-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,41
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,29
E)	Zitronensäureweichmacher	8,26
E)	UV-Absorber	0,08

Beispiele 13 bis 18 und Vergleichsbeispiel 3

Die in den Tabellen (Vergleichsbeispiel 3 und Beispiele 13 bis 18) angegebenen Mengen an PMMA-Sirup werden mit 90 Gew.-% der MMA-Menge vorgelegt. Anschließend wird die in den Tabellen angegebene Menge an TEDMA eingerührt. Daraufhin werden die angegebenen Mengen an PDMS, GDMA und 5 Gew.-% der MMA-Menge gemischt und danach in die Mischung aus PMMA-Sirup, MMA und TEDMA eingeführt. Die in den Tabellen angegebenen Mengen an W-Absorber, Diisopropylol-ptoluidin (Feststoff) und die verbliebenen 5 Gew.-% der angegebenen MMA-Menge werden zusammengegeben und im Wasserbad gelöst. Diese Lösung wird zur zuvorbeschriebene Mischung gegeben. Anschließend wird gerührt, bis die Zusammensetzung homogen ist. Gegebenenfalls werden sodann die in den Tabellen (Beispiele 13 bis 18) angegebenen Mengen an HEMA- bzw. HMCP-Phosphat zugegeben, wobei wiederum gerührt wird.

Danach werden 20 g dieser Mischungen mit 0,6 g Agovit-Härterflüssigkeit in einem PU-Schälchen eingewogen und 30 Sekunden vermengt. Anschließend werden sofort die nachfolgend beschriebenen Messungen durchgeführt.



Vergleichsbeispiel 3)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 13)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HEMA-Phosphat	0,05
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 14)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HEMA-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 15)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HEMA-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 16)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HMCP-Phosphat	0,05
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

Beispiel 17)

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HMCP-Phosphat	0,10
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

	Bestandteil	Gewichtsteile
A)	MMA	19,10
A)	GDMA	0,25
A)	TEDMA	5,00
B)	PMMA-Sirup	74,90
C)	HMCP-Phosphat	0,30
E.1)	PDMS	0,30
E.5)	Diisopropylol-p-toluidin	0,35
E)	UV-Absorber	0,10

## Beispiele 19 bis 24 und Vergleichsbeispiel 4

Die bei den in Beispielen 19 bis 24 und Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Klebstoffsysteme waren A/B-Systeme. Dies beinhaltet, daß jeweils ein A-System und ein B-System bereitgestellt werden, die dann im Verhältnis 1 : 1 wt/wt gemischt und als Mischung zu den Verklebungen eingesetzt werden.

Die in den Tabellen (Vergleichsbeispiel 4 und Beispiele 19 bis 24) angegebenen Mengen an PMMA-Sirup werden mit 90 Gew.-% der MMA-Menge vorgelegt. Anschließend werden die angegebenen Mengen an PDMS, GDMA und 5 Gew.-% der MMA-Menge gemischt und danach in die Mischung aus PMMA-Sirup und MMA eingerührt. Die in den Tabellen angegebenen Mengen an W-Absorber, Dihydroxyethyl-p-toluidin (nur Komponente A) und die verbliebenen 5 Gew.-% der angegebenen MMA-Menge werden zusammengegeben und im Wasserbad gelöst. Diese Lösung wird zur zuvorbeschriebene Mischung gegeben. Anschließend wird gerührt, bis die Zusammensetzung homogen ist. Gegebenenfalls werden sodann die in den Tabellen (Komponente B der Beispiele 19 bis 24) angegebenen Mengen an HEMA- bzw. HMCP-Phosphat zugegeben, wobei wiederum gerührt wird.

Danach werden die Komponenten A und B gemischt, wonach 20 g dieser Mischungen mit 0,6 g Agovit-Härterflüssigkeit in einem PU-Schälchen eingewogen und 30 Sekunden vermengt werden. Anschließend werden sofort die nachfolgend beschriebenen Messungen durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 4)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

Beispiel 19)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HEMA-Phosphat	-	0,10
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

Beispiel 20)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HEMA-Phosphat	-	0,20
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

Beispiel 21)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HEMA-Phosphat	-	0,60
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

Beispiel 22)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HMCP-Phosphat	-	0,10
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

Beispiel 23)

	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HMCP-Phosphat	-	0,20
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11



	Bestandteil	Komp. A Gew.-teile	Komp. B Gew.-teile
A)	MMA	13,15	2,88
A)	GDMA	0,25	0,27
B)	PMMA-Sirup	85,00	96,43
C)	HMCP-Phosphat	-	0,60
E.1)	PDMS	0,30	0,32
E.5)	Dihydroxyethylol-p-toluidin	1,20	-
E)	UV-Absorber	0,10	0,11

## 2.) Prüfungen-Methoden

### 2.1.) Zugscherfestigkeit

Die Zugscherfestigkeit wurde in Anlehnung an DIN 53 283 (September 1979) überprüft. Als Zugprüfmaschine diente eine Materialprüfmaschine der Fa. Zwick, Typ 1474. Als Prüfkörperwerkstoff wurde AlCuMg<sub>2</sub>p1 (Bondur F 44) gewählt. Die geklebten Prüfkörper hatten Abmessungen Länge x Breite x Dicke von 100 x 25 x 1,6 mm. Die Prüfstreifen wurden vor dem Kleben entfettet und mit 100er Korund-Schleifpapier geraut. Geklebt wurde mit einer Überlappungslänge von 12 mm, was eine Klebefläche von 300 mm<sup>2</sup> ergibt. Die Prüfung erfolgte 24 Stunden nach Klebung bei 23°C mit einer Zuggeschwindigkeit von 15 mm/min. Angegeben werden jeweils Mittelwerte der Zugscherfestigkeiten aus 3 Prüfungen.

### 2.2.) Trübung

Zur Messung der Trübung, die durch Zugabe der Phosphate hervorgerufen wird, wurde der Yellowness-Index bestimmt.

Hierzu wurden aus den Klebstoffen der Beispiele 1 bis 24 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 Platten mit einer Dicke von 3 mm gegossen. Das Meßverfahren zur Bestimmung der Trübung erfolgt nach DIN 5033 "Farbmessung". Der Yellowness-Index YI wird errechnet nach ASTM D 1925 "Standard Testmethod for Yellowness-Index of Plastics", vergleichbar mit dem Gelbwert G nach DIN 6167 "Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder farblosen Materialien". Das verwendete Meßgerät heißt Pier Electronic H<sub>2</sub>O. Die Geometrie ist 0 Grad/d. Die Meßbedingungen sind Lichtart C, 2-Grad-Beobachter. Lichtart C heißt Tageslicht von 380–760 nm nach DIN 5033 und französischer NORM CIE 15.

Der Yellowness-Index wurde anhand von 2 Messungen bestimmt. Angegeben ist der Mittelwert aus beiden Messungen.

### 3. Ergebnisse

Klebstoff	Zugscherfestigkeit [MPa]	Yellowness-Index
Vergl. 1	6,25	0,90
Beisp. 1	29,17	1,12
Beisp. 2	23,51	1,29
Beisp. 3	23,48	2,18
Beisp. 4	26,44	0,82
Beisp. 5	21,81	0,94
Beisp. 6	20,23	1,48
Vergl. 2	7,94	1,49
Beisp. 7	24,84	1,75
Beisp. 8	14,37	2,20
Beisp. 9	15,28	2,93
Beisp. 10	19,40	1,79
Beisp. 11	13,86	2,10
Beisp. 12	13,61	2,30

Klebstoff	Zugscherfestigkeit [MPa]	Yellowness-Index	5
Vergl. 3	5,58	1,97	
Beisp. 13	28,07	1,88	10
Beisp. 14	23,68	2,10	
Beisp. 15	23,58	2,83	15
Beisp. 16	26,41	1,71	
Beisp. 17	24,19	1,84	20
Beisp. 18	23,76	2,43	
Vergl. 4	7,14	1,45	
Beisp. 19	27,13	1,53	30
Beisp. 20	20,69	2,23	
Beisp. 21	22,25	2,27	35
Beisp. 22	28,90	1,50	
Beisp. 23	22,85	1,43	40
Beisp. 24	21,92	2,44	45

Die Beispiele zeigen, daß eine unerwartet hohe Haftverbesserung durch äußerst geringe Mengen an Komponente C) erzielt werden kann. Diese geringen Mengen führen nur zu einer unbeachtlichen oder gar keiner Vergrößerung des Yellowness-Index, bzw. der Trübung. 50

#### Patentansprüche

1. Transparenter Klebstoff mit hoher Zugscherfestigkeit bestehend aus 55
  - A) 5-90 Gew.-% eines oder mehrerer Reaktivverdünner;
  - B) 10-95 Gew.-% eines oder mehrerer (Pre)polymere, die in Komponente A) löslich sind;
 wobei die Komponenten A) und B) 100 Gew.-% ergeben;
  - C) einer oder mehrerer phosphorhaltigen Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens einer P-OH-Gruppe; 60
  - D) einem oder mehreren Radikalbildnern;
 und optional
  - E) bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten A) und B), üblicher Zusätze.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,30 Gew.-Teilen, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 0,10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der 65 Komponenten A) und B), zugegeben wird.
3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) aus
  - a1) 60 bis 100 Gew.-Teilen (Meth)acrylat

a2) 0 bis 40 Gew.-Teilen mehrwertige (Meth)acrylat

a3) 0 bis 40 Gew.-Teilen Comonomer

aufgebaut ist.

4. Klebstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponenten A) im Bereich von 55 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B), liegt.

5. Klebstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponenten B) im Bereich von 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten A) und B), liegt.

6. Klebstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) eine Mischung verwendet wird, die Methylmethacrylat, GDMA und/oder TEDMA aufweist.

7. Klebstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß HEMA-Phosphat oder HMCP-Phosphat als Bestandteil der Komponenten C) verwendet wird.

8. Klebstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) ein Polymer oder Sirup auf Basis von (Meth)acrylat aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines geruchsarmen, aerob härtenden Klebstoffs gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls E) miteinander mischt.

10. Verwendung des Klebstoffs gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Verklebung von Kunststoffen oder Metallen oder Kunststoffen mit Metallen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ ~~BLACK BORDERS~~

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**